

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

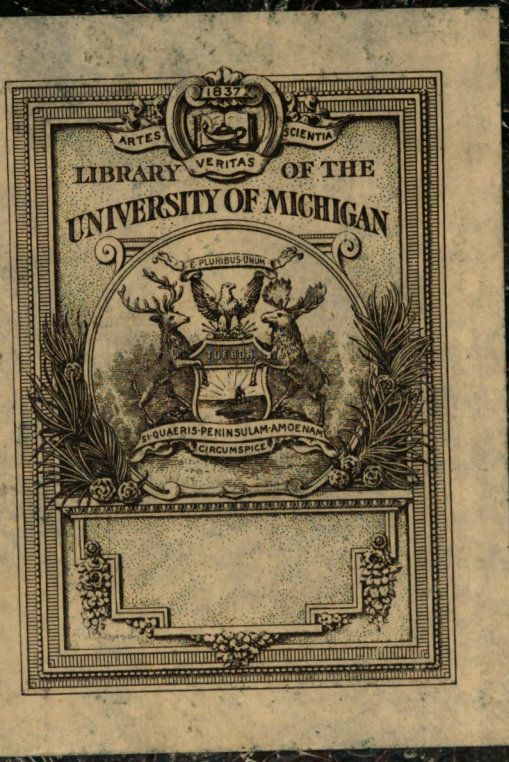
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Digitized by Google

QC
1
.A613

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XCIX.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUNTER BAND.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1856.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

GENERAL LIBRARY University of

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUN UND NEUNZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND FÜNF UND SIEBZIGSTER.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1856.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt

des Bandes XCIX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die elektrischen Pausen; von P. Riefs 1

II. Ueber die Elektricitätsmenge, welche bei galvanischen Strömen durch den Querschnitt der Kette fliefst; von W. Weber und R. Kohlrausch 10

III. Ueber die Löslichkeitscurven einiger Salzatome und die Siedepunkte gesättigter Salzlösungen; von P. Kremers 25

IV. Ueber die Modification der mittleren Eigenschaft; von Demselben 58

V. Meteorsteinfall in Ostflandern 63

VI. Ueber das Tantal und seine Verbindungen mit Chlor und mit Brom; von H. Rose 65

VII. Zur Ozonfrage; von F. M. Baumert 88

VIII. Bemerkungen über die Zusammensetzung des Vanadinits; von A. Kenngott 95

IX. Eine neue Form des Galvanometers; von C. F. Mohr . . . 102

X. Meteorologische Untersuchungen; von F. Vettin 106

XI. Ueber die allotropischen Zustände des Schwefels; von G. Magnus 145

Digitized by Google

Seite

XII. Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte; von G. Jenzsch 151

XIII. Ueber die Temperatur Abnahme in den Luftschichten; vom Hauptmann v. Seydlitz 154

XIV. Die Wellenlänge der brechbarsten und der auf Jodsilber chemisch wirkenden Strahlen; von W. Eisenlohr 159

XV. Untersuchung über den Sauerstoff im activen Zustand; von A. Houzeau 165

XVI. Der Parastilbit, eine neue Mineralspecies; von W. Sartorius v. Waltershausen 170

XVII. Notiz über die Krystallform des Aldehyd-Ammoniaks; von Ch. Heufser 171

XVIII. Notiz über die Krystallform des Pennins; von Demselben 174

XIX. Notizen 175

1. Ueber die Schichtung des elektrischen Lichts. — 2. Elektroskopische Benutzung des elektrischen Eies.

(*Geschlossen am* 30. *August* 1856.)

Zweites Stück.

I. Ueber die Bewegung der Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule und ihre Beziehungen zur Elektrolyse; von G. Wiedemann 177

II. Ueber eine, lange Zeit hindurch wirksam bleibende, besonders für telegraphische Zwecke sich eignende Volta'sche Batterie; von R. Böttger 233

III. Ueber ein neues Photometer und Polarimeter nebst einigen damit angestellten Beobachtungen; von H. Wild 235

IV. Ueber die Krystallformen einiger chemischen Verbindungen; von W. Keferstein 275

V. Ueber einige Flächen des Quarzes; von Websky 296

VI. Beantwortung der Bemerkungen des Hrn. Edlund zu dem Auf-

Digitized by Google

Seite

satz über die Beförderung gleichzeitiger Depeschen durch einen telegraphischen Leiter; von W. Siemens 310

VII. Grundzüge einer Theorie der Gase; von A. Krönig . . . 315

VIII. Die Sternschnuppen der Juli- und August-Periode 1856; von Heis 322

IX. Ueber die Endosmose der Gase; von J. Jamin 327

X. Ueber die Diffraction des Lichts für den Fall einer sehr engen Spalte und für den eines opaken Drahts; von Quet 329

XI. Ueber die Dichtigkeit der Erde, hergeleitet aus Airy's Versuchen in der Kohlengrube Harton; von S. Haughton . . . 332

XII. Ueber die thermo-elektrische Stelle des Aluminiums; von W. Thomson 334

XIII. Ueber das Maximum-Thermometer von Negretti und Zambra; von Dove 336

(*Geschlossen am* 30. *September* 1856.)

Drittes Stück.

I. Versuche über Filtrationsgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten durch thierische Membran; von W. Schmidt 337

II. Ueber die chemischen Vorgänge in der Flamme des Leuchtgases; von H. Landolt 389

III. Analyse des Phonoliths vom Nestomitzer Berge in Böhmen; von G. Jenzsch 417

IV. Ueber die Modification der mittleren Volumina einiger Salzatome und deren Lösungen; von P. Kremers 435

V. Das polarisirte Licht schwingt in der Polarisationsebene; von C. H. A. Holtzmann 446

VI. Ueber die Entiomorphie und die optischen Eigenschaften von Krystallen des tesseralen Systems; von H. Marbach 451

VII. Ueber ein Anaglyptoskop (Vorrichtung, vertiefte Formen erhaben zu sehen); von J. J. Oppel 466

Digitized by Google

Seite

VIII. Ueber das Dreifach-Jodwismuth; von R. Schneider . . . 470

IX. Ueber den Ozongehalt der bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft sich bildenden Säure; von C. F. Schönbein 473

X. Ueber den Einfluſs der Temperatur auf die Kraft der Magnete; von L. Dufour 476

XI. Ueber die Verbindungen des Tantals mit Fluor; von H. Rose 481

XII. Ueber die polare Zersetzung des Wassers durch gemeine und atmosphärische Elekricität; von Th. Andrews 493

(*Geschlossen am* 30. *October* 1856.)

Viertes Stück.

I. Ueber Combinationstöne; von H. Helmholtz 497

II. Neue Beobachtungen und Versuche über eine eigenthümliche und wenig bekannte Reactionsthätigkeit des menschlichen Auges; von J. J. Oppel 540

III. Die Hypothese: die Wärme, ein Product aus Temperatur und mechanischer Kraft, und die Theorie der Aequivalenz von Wärme und Arbeit; von v. Seydlitz 562

IV. Ueber das Schwefeltantal; von H. Rose 575

V. Ueber die neueren Theorien von der Beschaffenheit der aus kreisrunden Oeffnungen hervortretenden Flüssigkeitsstrahlen; von J. Plateau 594

VI. Ueber die Festigkeit von Eisendrähten, die vom galvanischen Strom durchlaufen wurden; von Hrn. L. Dufour 611

VII. Ueber das Vorkommen der Tantalsäure im Columbit von Bodenmais in Baiern; von F. Oesten 617

VIII. Aktinograph, ein Instrument, welches die Zeitpunkte und die Dauer des Erscheinens und Verschwindens der Sonne anzeigt; von Pouillet 621

Digitized by Google

Seite

IX. Kann der galvanische Strom das Wasser ohne dessen Zersetzung durchlaufen; von A. de la Rive 626

X. Untersuchung über die Frage, ob der Strom der Säule das Wasser ohne dessen Zersetzung durchlaufen könne; von v. Breda u. Logeman 634

XI. Pausenerscheinung am Inductionsapparate; von P. Riefs . . 636

XII. Ueber Chlorplatinaluminium; vom Fürsten Salm-Horstmar 638

XIII. Ueber ein neues Verfahren, die Dichtigkeit starrer Körper mittelst einer gewöhnlichen Waage zu bestimmen; von A. Raimondi 639

XIV. Ueber ein neues Stereoskop; von Faye 641

XV. Meteorsteinfall auf Oesel 642

XVI. Meteorsteinfall bei Civita-Vecchia 644

Namenregister zum Jahrgang 1856 645

(*Geschlossen am* 24. *November* 1856.)

Digitized by Google

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Kremers, Fig. 1, 2, 3, 4, S. 27; Fig. 5, 6, 7, S. 28; Fig. 8, S. 30; Fig. 9, 10, 11, S. 32; Fig. 12, S. 33; Fig. 13, S. 37. — Mohr, Fig. 14, 15, S. 102; Fig. 16, 17, S. 105.

Taf. II. — Riefs, Fig. 1 und 2, S. 2. — Wild, Fig. 3, S. 236; Fig. 4, S. 253; Fig. 5, S. 256; Fig. 6 u. 7, S. 257, Fig. 8, S. 273. — Jenzsch, Fig. 9, 10 u. 11, S. 153.

Taf. III. — Vettin, Fig. 1 u. 2, S. 109; Fig. 3, S. 122; Fig. 4, S. 130; Fig. 5 bis 15; S. 143 u. 144.

Taf. IV. — Eisenlohr, Fig. 1, S. 160. — Keferstein, Fig. 2, S. 275; Fig. 3 u. 4, S. 277; Fig. 5, S. 278; Fig. 6, S. 280; Fig. 7 u. 8, S. 282; Fig. 9, S. 283; Fig. 10, S. 284; Fig. 11 bis 14, S. 285; Fig. 15, S. 287; Fig. 16, S. 288; Fig. 17, S. 289; Fig. 18, S. 291; Fig. 19, S. 292; Fig. 20; S. 293; Fig. 21, S. 294. — Websky, Fig. 22, S. 299; Fig. 23, S. 300; Fig. 24 u. 25, S. 302; Fig. 26, S. 304.

Taf. V. — W. Schmidt, Fig. 1, S. 366; Fig. 2, S. 386; Fig. 3 bis 6, S. 386; Fig. 7, S. 387. — Landolt, Fig. 8, S. 390; Fig. 9, S. 391; Fig. 10, 11 u. 12, S. 410. — Oppel, Fig. 13 u. 14, S. 468.

Digitized by Google

1856. ANNALEN No. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XCIX.

I. *Ueber die elektrischen Pausen; von P. Riefs.*

Die elektrischen Lichterscheinungen: der Funke, der Büschel und das Glimmlicht, gehen leicht in einander über, und es ist schwierig, die Bedingungen festzustellen, unter welchen jede von ihnen stattfindet. Ein Versuch, der mir besonders geeignet erscheint, manche hierbei noch offene Frage zu beantworten, ist schon vor langer Zeit angestellt worden, hat aber bisher keine Beachtung gefunden. Er betrifft das Ausbleiben und Wiedererscheinen von Funken bei allmählich zunehmender Entfernung eines abgestumpften Kegels von dem Conductor einer Elektrisirmaschine, eine Erscheinung, die Grofs entdeckt, sehr sorgfältig beobachtet, und unter dem Namen der elektrischen Pausen beschrieben hat [1]). Obgleich seitdem eine grofse Menge von Versuchen über das elektrische Licht angestellt worden ist, so ist mir keine absichtliche Wiederholung jenes Versuches bekannt geworden, und nur Eine zufällige, die sich in Nairne's Untersuchung der besten Form der Blitzableiter befindet [2]). Der Versuch zeigt die elektrischen Lichterscheinungen in bestimmter Folge und ist, wenn der Apparat dazu eingerichtet ist, leicht und sicher anzustellen; ich habe ihn bei der folgenden Einrichtung ohne Mühe erhalten. An den Conductor einer Elektrisirmaschine war ein Messingarm angeschraubt, mit dem durch ein Kugelgelenk ein 8 Zoll langer, $2\frac{1}{3}$ Linie dicker, Messingstab verbunden war, der an seinem Ende eine Messingkugel von

1) Elektrische Pausen von J. F. Grofs.* Leipzig 1776. 8vo 132 S.
2) *Phil. transact.* 1778 — *abridg. by Hutton etc.** 14. 429.

Digitized by Google

1 Zoll Durchmesser trägt, und horizontal gestellt wurde (Taf. II Fig. 1). Auf der Kante eines Tisches war ein Glasstab befestigt mit einer Blechhülse am oberen Ende, durch welche das Ende eines $2\frac{1}{3}$ Linie dicken Messingstabes jener Kugel bis zur Berührung genähert, und 6 Zoll davon entfernt werden konnte. Die Blechhülse war durch einen Draht, der dem Conductor nicht näher kam, als die Tischkante, mit einer allgemeinen Ableitung verbunden, mit der auch das Reibzeug der Maschine in Verbindung stand. An das Ende des beweglichen Messingstabes, wurde ein Messingstück angeschraubt, der Pausenkegel, dessen Durchschnitt in Fig. 2 gegeben ist (*ab* $8\frac{1}{2}$, *bc* $2\frac{1}{4}$, *cd* $7\frac{1}{4}$, *de* $1\frac{1}{4}$ Linie). Der kegelförmige Theil dieses Stückes war anfangs vollständiger, und wurde sehr behutsam so lange gerade abgestumpft, bis die sogleich zu beschreibende Erscheinung erhalten wurde. Diese etwas langwierige Arbeit darf der Beobachter sich nicht ersparen. Bei positiver Ladung des Conductors erhielt ich durch anhaltendes gleichmäfsiges Drehen der Elektrisirscheibe die folgende Reihe von Funken, bei allmählicher Entfernung des Pausenkegels von der Pausenkugel. Mit *F* ist der periodisch fortdauernde Uebergang von Funken bezeichnet, und mit *f* das Auftreten einzelner Funken in ungleichen Zwischenzeiten. Wo die Bezeichnung fehlt, war kein Funke zu erhalten.

Entfernung der Elektroden. Zoll

$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	2	$2\frac{1}{2}$	3	$3\frac{1}{2}$	4	$4\frac{1}{2}$
F	*F*							*f*	*F*	*F*	*F*	*F*

Es erscheinen also Funken von $\frac{1}{2}$ und von $2\frac{1}{2}$ Zoll Länge, aber keine von dazwischen liegender Länge. Die Pausendistanz, wie es Grofs nennt, hatte hier eine Ausdehnung von 2 Zoll und behielt sie bei allen Wiederholungen fast unverändert. Bei gröfserer Wirksamkeit der Maschine wurden noch einzelne Funken von $\frac{3}{4}$ Zoll Länge erhalten, dafür aber keine von $2\frac{1}{2}$ Zoll. Betrachtet man aus nicht zu grofser Nähe die Elektroden im Dunkeln, während sie in

Digitized by Google

der kleinsten Pausendistanz stehen, so sieht man an dem Ende des Kegels einen sehr kurzen und schmalen (negativen) Büschel, an der nächsten Stelle der Pausenkugel einen bläulich glimmenden Fleck. Bei allmählicher Entfernung der Elektroden von einander bleibt der Büschel ziemlich unverändert, der glimmende Fleck hingegen nimmt an Ausdehnung bedeutend zu. Nähert man den Elektroden, während sie in der Pausendistanz stehen, die Hand oder einen andern Leiter, so gehen zwischen jenen Funken über, die Pause ist aufgehoben, wie sich Grofs ausdrückt. Als in den oben mitgetheilten Versuchen ein kleines Brett etwa 3 Zoll unter den Elektroden befestigt war, konnten Funken von allen bezeichneten Längen erhalten werden; die Erscheinung der Pausen fand also nicht statt.

Als erste Ursache der Pausenerscheinung ist die, durch die Nähe des Kegels hervorgebrachte, Anordnung der Elektricität auf der Oberfläche der Kugel anzugeben. Es ist bekannt, dafs durch die Nähe eines abgeleiteten Körpers die elektrische Anordung auf einem elektrisirten Körper wesentlich geändert wird, so dafs zum Beispiel, theoretisch betrachtet, einem Punkte einer beliebig elektrisirten Kugel durch Näherung einer nicht elektrischen Kugel eine beliebig grofse Dichtigkeit gegeben werden kann. Indem der Pausenkugel ein abgeleiteter Kegel genähert wird, erhält der nächste Punkt der Kugel die gröfste elektrische Dichtigkeit, und von da an nimmt die Dichtigkeit auf der Kugelfläche nach allen Seiten in einem bestimmten Verhältnisse stetig ab. Betrachten wir, worauf es hier allein ankommt, eine Kuppe (*calotte*) der Kugel, auf welcher die Dichtigkeit nicht geringer ist, als die zum Ausströmen der Elektricität erforderliche. Die Dichtigkeit auf dem höchsten Punkte und die Breite dieser Kuppe ist abhängig von der Gestalt und der relativen Gröfse des der Kugel nahe stehenden Kegels und von der Entfernung beider. War der Kegel eine dünne scharfe Spitze, so mufste die Dichtigkeit auf dem nächsten (9 Linien entfernten) Punkte der Kugel sehr grofs, die Breite der Kuppe sehr klein seyn, da

Digitized by Google

ich, obgleich der Conductor den gröfsten Theil seiner Elektricität verlor, kein Licht auf der Kugel bemerken konnte. Stand hingegen der Pausenkegel der Kugel nahe, so war die Dichtigkeit am höchsten Punkte der Kuppe nicht sehr grofs im Verhältnisse zur mittleren Dichtigkeit der Kugel, wie eine Messung in der Torsionswage ergab. Die Breite der Kuppe mufste aber bedeutend seyn, da sie bei Elektrisirung durch die Maschine leuchtend erschien. Während die Dichtigkeit der Kuppe um so kleiner war, je entfernter der Kegel von der Kugel stand, fand ich die gröfste Breite der leuchtenden Kuppe (etwa $\frac{1}{2}$ Zoll) nicht bei der kleinsten Entfernung der Elektroden (9 Linien) sondern bei einer bedeutend gröfseren (etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll). Diese Anordnung der Elektricität auf der Kugel giebt die Erklärung der Pausenerscheinung. Bei dauernder Wirksamkeit der Elektrisirmaschine empfängt die Pausenkugel in einer gewissen Zeit eine bestimmte Elektricitätsmenge und damit die Dichtigkeit, die zu einem 4zölligen Funken hinreicht. Wird, während dieser Zeit, die gelieferte Elektricitätsmenge durch Ausströmen vermindert, so genügt die Dichtigkeit, welche die Kugel erreicht, nur zu Funken von geringerer Länge. Das Ausströmen erfolgt an jedem Punkte der Kugel, an dem die elektrische Dichtigkeit einen bestimmten Werth überschreitet, und ist um so wirksamer, je gröfser diese Dichtigkeit ist. Bringt man der Kugel eine scharfe Metallspitze 1 bis 2 Linien nahe, so ist die Ausströmung sehr heftig, und die zurückbleibende Dichtigkeit der Kugel nur zu Funken gleicher Länge genügend. Entfernt man die Spitze weiter von der Kugel, so nimmt zwar die Heftigkeit der Ausströmung ab, aber nicht um so viel, um der Kugel die zu mehr als 2 Linien langen Funken nöthige Dichtigkeit zu lassen. Die Funken bleiben aus, und ebenso bei allen gröfseren Entfernungen. Soll die Spitze so weit entfernt werden, dafs die Ausströmung aufhört, so mufs die Entfernung viel über 4 Zoll betragen, und dann ist die ungeschwächte Dichtigkeit der Kugel nicht genügend zu einem so langen Funken. Dieser Vorgang findet im

Digitized by Google

Allgemeinen auch bei anderer Gestalt des der Kugel genäherten Körpers statt; man erhält Funken bis zu einer bestimmten Länge, und keine darüber. Nur bei einem ganz bestimmten Verhältnisse der Wirksamkeit der Maschine zu der Gröfse einer genäherten Kugel kann es geschehen, dafs die Pausenerscheinung zwischen zwei Kugeln zu Stande kommt, wie es in dem eingangs erwähnten Versuche von Nairne der Fall war. Ein solcher Versuch ist nicht mit Sicherheit zu wiederholen. Sicher hingegen, weil in weiter Gränze von der Wirksamkeit der Maschine unabhängig, wird der Versuch bei Anwendung des Pausenkegels. Bei gröfster Näherung desselben an die Pausenkugel ist die Vergröfserung der Dichtigkeit und dadurch bewirkte Ausströmung von Elektricität an der Kugel nicht hinreichend, das Erscheinen des Funkens zu verhindern. Es würde, bei der Abnahme dieser Dichtigkeit mit zunehmender Entfernung, der Funke in keiner Entfernung ausbleiben können, wenn nicht das Ausbleiben durch die Menge der ausströmenden Punkte, also durch die Breite der leuchtenden Kuppe der Kugel bewirkt würde. Bei der kleinsten Entfernung, in welcher der Funke ausbleibt (9 Linien) ist diese Breite nicht bedeutend, nimmt aber mit steigender Entfernung so lange zu, bis die Dichtigkeit in der Ausdehnung der Kuppe unter die Gränze gesunken ist, welche die Ausströmung bedingt. Alsdann nimmt die Breite der Kuppe wieder ab. In der Entfernung von $1\frac{1}{2}$ Zoll, wo die leuchtende Kuppe etwa $\frac{1}{2}$ Zoll breit ist, war die Dichtigkeit auf derselben so weit gesunken, dafs nicht mehr das ruhige Glimmlicht allein erschien, sondern von dem Rande der Kuppe einzelne Lichtfäden büschelartig ausgesendet wurden. In gröfserer Entfernung traten daher die Funken wieder auf und blieben so lange, als der Conductor Funken lieferte. Die Pausenerscheinung ist demnach bedingt durch das Verhältnifs der gröfsten Dichtigkeit auf der Kugel und der Abnahme derselben auf der Kugelfläche, und ist abhängig von der Gestalt des Pausenkegels und seinem Gröfsenverhältnisse zur Pausenkugel. Aendert man die Gestalt des Kegels nur

Digitized by Google

wenig durch gröfsere Abstumpfung, so erhält man Funken bei allen bezeichneten Entfernungen, macht man ihn nur wenig spitzer, so erhält man Funken bis zu einer gewissen Länge und dann keine mehr.

Ebenso werden keine Pausen erhalten mit gröfseren oder kleineren Kugeln am Conductor, als die, für welche der Pausenkegel eingerichtet ist. Am leichtesten überzeugt man sich von der Aenderung der elektrischen Anordnung auf der Pausenkugel, und der dadurch bewirkten Aufhebung der Pause, wenn man bei dem Versuche einen Leiter der Kugel nähert, während an einer Stelle des Conductors eine Kugel in eine passende Entfernung gestellt ist. Unter der grofsen Kugel *A* des Conductors (Fig. 1 Taf. II) wurde eine kleine Kugel in 9 Linien Entfernung aufgestellt, und der Pausenkegel 1 Zoll von der Pausenkugel entfernt. Auch bei dem anhaltendsten Drehen der Maschine erschien in keinem von beiden Zwischenräumen ein Funke. Als ich aber der Pausenkugel die Hand von oben her bis 10 Zoll näherte, gingen an der unteren Kugel *A* fortwährend Funken über, die bei Entfernung der Hand wieder ausblieben. Im Dunkeln wurde gesehen, dafs die Nähe der Hand die leuchtende Kuppe auf der Pausenkugel ausgelöscht hatte. Es war also hier durch die Nähe eines Leiters die Anordnung auf der Kugel verändert, dadurch das Ausströmen der Elektricität beschränkt, und die dem Conductor verbleibende Elektricitätsmenge vermehrt worden. Dafs, wenn die untere Kugel fehlt, die Funken, statt an dieser, zwischen Pausenkugel und Kegel selbst entstehen, hat nichts Auffallendes.

Die Elektricität der Pausenkugel wird nicht nur durch Ausströmen, sondern auch dadurch vermindert, dafs der in ihrer Nähe an dem Pausenkegel entstehende Büschel negativ elektrisirte Luft auf sie zutreibt. Dieser Umstand kann aber nicht das Ausbleiben der Funken veranlassen, wie sich sogleich ergab, als ich den Conductor der Maschine negativ elektrisirte. Obgleich die Maschine negative Elektricität in geringerer Menge lieferte als positive, und obgleich hier der Pausenkegel einen sehr viel längeren

Digitized by Google

Büschel gegen die Kugel ausschickte, als früher, so wurden dennoch Funken von $\frac{3}{4}$ bis 2 Zoll Länge leicht erhalten, die bei positiver Elektrisirung ausgeblieben waren. Die Pausenerscheinung war hier nur unvollkommen ausgebildet, und zeigte sich dadurch, dafs bei einigen Entfernungen der Elektroden (1, $1\frac{1}{4}$, $1\frac{1}{2}$ Zoll) die Funken zögernd und unregelmäfsig, mit zischenden Büscheln abwechselnd, übergingen, und durch Näherung eines Leiters an die Pausenkugel in regelmäfsigen Gang gesetzt wurden. Da es keinem Zweifel unterliegt, dafs die Anordnung der negativen Elektricität auf der Kugel ganz dieselbe war, wie früher die der positiven, so würde diese Unvollkommenheit der Pausen sehr auffallend seyn, wenn nicht die Thatsache vorläge, dafs in freier Luft die negative Elektricität viel schwieriger zum glimmenden Ausströmen zu bringen ist, als die positive. So konnte Faraday an dem abgerundeten Ende eines 0,3 Zoll dicken Metallstabes das Glimmen leicht durch positive, nicht aber durch negative Elektricität hervorbringen (*exper. research.* 1530). [1]) Die Unvollkommenheit der Pausen bei Anwendung von negativer Elektricität rührt von dem schwierigen Glimmen dieser Elektricitätsart her und giebt einen Beweis mehr, dafs die Pausen durch das Glimmen der Kugel bedingt werden.

Bei der gegebenen Erklärung der elektrischen Pausen habe ich eine Schwierigkeit nicht berührt, die mir von allgemeinerem Interesse zu seyn scheint, da sie auch bei anderen, häufig angestellten Versuchen, vorkommt, aber, so viel ich weifs, noch nicht hervorgehoben worden ist. Ich habe das Ausbleiben der Funken in der Pausendistanz dem Umstande zugeschrieben, dafs die dem Kegel nächste Kuppe der Kugel eine gröfsere Dichtigkeit besitzt, als die zu einem Funken nöthige. Nun aber hat die im Conductor fortwährend erregte, in die Pausenkugel strömende Elektricität diese Dichtigkeit nicht plötzlich, sondern allmählich erreicht, und es mufs ein Zeitpunkt da gewesen seyn, in welchem die Kugel gerade die zu einem Funken passende Dichtigkeit besafs. Die Frage ist: warum dieser Funke nicht auf-

1) Diese Ann. Bd. 48, S. 425. *P.*

Digitized by Google

getreten ist, und die fernere Steigerung der Dichtigkeit verhindert hat? Dieselbe Frage kann bei bekannteren Versuchen aufgeworfen werden. Gegen einen genäherten Leiter giebt eine grofse Kugel am Conductor einer Maschine lange Funken, eine kleine Kugel aber Büschel. Wenn bei langsamen Drehen der Maschine an einer Stelle des Conductors Büschel entstehen, so können diese häufig durch schnelleres Drehen in Glimmen verwandelt werden. Eine glatte Kugel, die Funken giebt, liefert Büschel, wenn sie rauh gemacht wird, und so weiter. Bei allen diesen Fällen wird dasselbe Bedenken rege, weshalb eine Erscheinung höherer Dichtigkeit aufgetreten, und eine geringerer Dichtigkeit ausgeblieben, obgleich die Dichtigkeit allmählich gesteigert worden ist. Diese Schwierigkeit nöthigt, wie ich glaube, zu der Annahme, dafs zur Entstehung eines Funkens nicht nur eine bestimmte Dichtigkeit erforderlich ist, sondern dafs diese Dichtigkeit eine Zeit lang bestehen müsse. Hiernach bricht der Funke erst einige Zeit später aus, als die Elektroden die dazu nöthige Dichtigkeit erlangt haben. Mag diese Zeit noch so klein seyn, so ist sie jedenfalls sehr grofs in Bezug auf die Zeit, in welcher die Elektricität sich auf guten Leitern anordnet, und dann ist es nicht auffallend, dafs an der zu einer höheren Dichtigkeit gelangten Stelle, statt des Funkens, eine andere Entladungsart auftritt. In gleicher Weise wird Zeit nöthig seyn, bis der Büschel und das Glimmlicht zu Stande kommt, und es wird allgemein gesagt werden müssen, dafs ein Hindernifs zu überwinden ist, ehe die auf der Oberfläche eines Leiters ruhende Elektricität sich auf die nächste Schicht des angränzenden Mediums fortpflanzen kann, und dafs diese Ueberwindung Zeit erfordert. Diese Annahme schliefst sich gut dem sogenannten Uebergangswiderstande an, der in Betracht gezogen werden mufs, wenn der elektrische Strom aus einem Medium in ein anderes übergeht.

Bei dem Pausenversuche erhält die Pausenkugel bei jeder Entfernung des Kegels mehr Elektricität, als die zu einem Funken nöthige Dichtigkeit auf der Kugel erfordert,

Digitized by Google

aber ein Theil dieser Elektricität geht durch Ausströmung verloren. Bei kleinen Entfernungen der Elektroden ist die ausströmende Stelle von grofser Dichtigkeit aber nur beschränkter Ausdehnung, und die zu einem Funken nöthige Dichtigkeit ist gering; daher sinkt die Dichtigkeit der Kugel fortwährend nicht tiefer, als das Erscheinen des Funkens verlangt. Bei den grofsen Entfernungen des Pausenkegels (von $2\frac{1}{2}$ Zoll an) ist die ausströmende Stelle klein und von geringer Dichtigkeit; es bleibt also auch hier der Kugel die zu einem Funken nöthige Elektricitätsmenge. Steht der Kegel hingegen in der Pausendistanz, so ist die Ausdehnung der ausströmenden Stelle und ihre Dichtigkeit grofs, und die Dichtigkeit der Kugel sinkt daher sogleich von ihrem höchsten Werthe bis unter den, welcher zu einem Funken nöthig ist. Man sieht hieraus, dafs den Funken bei den Pausenversuchen ein Ausströmen, das mit dem tönenden Büschel endigt, vorangegangen seyn mufs. Bei einigen Stellungen des Kegels läfst sich diefs Ausströmen durch das Auge erkennen, bei anderen wird es dem Ohre durch ein eigenthümliches Geräusch merklich, das den Schall des Funkens begleitet. Die sichtlichen Büschel, die mit Funken abwechseln, kommen in der Nähe des Anfanges und des Endes der Pausen vor, da wo man die längsten kleinen und die kleinsten langen Funken erhält. Hier geschieht es zuweilen, dafs man bei dem Beginn des Versuches Funken erhält, bei der Fortsetzung aber keine. Um dann wieder Funken zu erhalten, mufs man den Versuch während einiger Minuten aussetzen, oder besser, den Conductor einige Sekunden lang negativ elektrisiren, und dann den Versuch fortsetzen. Das Ausbleiben der Funken wird hier durch eine Elektrisirung der Luft bewirkt, welche die elektrische Anordnung auf der Pausenkugel verändert, und wird gehoben, wenn die Luft durch Aufnahme der entgegengesetzten Elektricitätsart wieder unelektrisch geworden ist.

Digitized by Google

II. *Ueber die Elektricitätsmenge, welche bei galvanischen Strömen durch den Querschnitt der Kette fliefst;*

von *Wilhelm Weber* und *R. Kohlrausch*[1]).

1. Aufgabe.

Die Vergleichung der Wirkungen einer geschlossenen galvanischen Kette mit den Wirkungen des Entladungsstromes angesammelter freier Elektricität hat zu der Annahme geführt, dafs diese Wirkungen von einer *Elektricitätsbewegung* in der Kette herrühren. Wir denken uns in den die Kette constituirenden Körpern ihre *neutrale* Elektricität in Bewegung, in der Art, dafs deren gesammter positiver Theil nach der einen Richtung sich in geschlossenem, zusammenhängendem Kreise herumschiebt, der negative nach der entgegengesetzten Richtung. Der Umstand, dafs nirgends durch diese Bewegung eine Aufhäufung der Elektricität entsteht, fordert die Annahme, dafs durch jeden Querschnitt in gleicher Zeit die gleiche Elektricitätsmenge hindurchfliefse.

Man hat sich darüber geeinigt, dafs man die *Gröfse dieses Fliefsens*, die sogenannte *Stromintensität*, proportional setzen will der Elektricitätsmenge, welche in derselben Zeit durch den Querschnitt der Kette hindurchgeht. Soll also eine bestimmte Stromintensität durch eine *Zahl* ausgedrückt werden, so ist festzusetzen, welche Stromin-

1) Der Herr Herausgeber wünschte für die Annalen einen Bericht über eine von Prof. Weber und mir gemeinschaftlich ausgeführte Arbeit, deren Resultate unter Prof. Webers wesentlicher und schliefslicher Redaction im 5ten Bande der Abhandlungen der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig unter dem Titel: *Elektrodynamische Maafsbestimmungen, insbesondere Zurückführung der Stromintensitätsmessungen auf mechanisches Maafs* (Leipzig bei S. Hirzel. 1856) niedergelegt sind. Ich gebe hiermit einen kurzen Auszug. Kohlrausch.

Digitized by Google

tensität zum Maafse dienen soll, d. h. welche Gröfse des Fliefsens man mit *Eins* bezeichnen will.

Am einfachsten wäre es hier, wie überhaupt bei einem jeden Fliefsen, diejenige Gröfse des Fliefsens mit Eins zu bezeichnen, welche entsteht, wenn in der Zeiteinheit die Einheit der Flüssigkeit durch den Querschnitt geht, also das Maafs der Stromintensität aus ihrer *Ursache* zu definiren. Die Einheit des elektrischen Fluidums ist in der Elektrostatik durch die *Kraft* bestimmt, mit welcher die freien Elektricitäten in der Entfernung auf einander wirken. Denkt man zwei gleiche Mengen von Elektricität derselben Art in zwei Punkten concentrirt, deren Entfernung die Längeneinheit ist, und ist dann die Kraft, mit welcher sie abstofsend auf einander wirken, gleich der *Krafteinheit*, so ist die in jedem der beiden Punkte befindliche Elektricitätsmenge das *Maafs* oder die *Einheit* der freien Elektricität.

Als Krafteinheit wird dabei *diejenige Kraft* angenommen, *durch welche die Masseneinheit während der Zeiteinheit um die Längeneinheit beschleunigt wird.* Dadurch also, dafs die Einheiten für die Länge, Zeit und Masse festgesetzt werden, ist nach den Principien der Mechanik zugleich das Maafs für die Kräfte gegeben, und indem wir an letzteres das Maafs für die freie Elektricität anknüpfen, haben wir gleichzeitig ein Maafs für die Stromintensität.

Dieses Maafs, welches das *mechanische Maafs* der Stromintensität heifsen soll, setzt also *die Intensität desjenigen Stromes zur Einheit, welcher entsteht, wenn in der Zeiteinheit die Einheit der freien positiven Elektricität in der einen Richtung, eine gleiche Menge negativer Elektricität in der entgegengesetzten Richtung durch jeden Querschnitt der Kette fliefst.*

Nach diesem Maafse können wir nun die Messung der Intensität eines vorhandenen Stromes nicht ausführen, denn wir kennen weder die Menge des neutralen elektrischen Fluidums, welche in der Cubikeinheit des Leiters vorhanden ist, noch kennen wir die Geschwindigkeit, mit wel-

Digitized by Google

cher sich die beiden Elektricitäten bei dem Strome verschieben. Wir können die Intensität der Ströme nur durch die *Wirkungen* vergleichen, welche sie hervorbringen.

Eine dieser Wirkungen ist z. B. die *Wasserzersetzung*. Es kommen hinreichende Gründe zusammen, die Stromintensität der Wassermenge proportional zu setzen, welche in derselben Zeit zerlegt wird. Danach würde man *diejenige Stromintensität mit Eins bezeichnen, bei welcher in der Zeiteinheit die Masseneinheit Wasser zerlegt wird*, also z. B., wenn die Sekunde und das Milligramm als die Maafse der Zeit und der Masse angenommen werden, diejenige Stromintensität, bei welcher in einer Sekunde ein Milligramm Wasser zersetzt wird. *Dieses Stromintensitäts-Maafs heifst das elektrolytische.*

Nun entsteht die natürliche Frage, wie sich dieses elektrolytische Maafs der Stromintensität zu dem vorhin festgesetzten mechanischen Maafse verhalte, also die Frage, wie viele (elektrostatisch oder mechanisch gemessene) positive Elektricitätseinheiten in der Richtung des positiven Stromes während der Sekunde durch den Querschnitt fliefsen, wenn dabei in dieser Zeit ein Milligramm Wasser zerlegt wird.

Eine andere Wirkung des Stromes ist das *Drehungsmoment*, welches er auf eine Magnetnadel ausübt und von dem wir ebenfalls voraussetzen, dafs es unter sonst gleichen Umständen der Stromintensität proportional sey. Soll durch diese Art Wirkung eine Stromintensität gemessen werden, so sind die *Verhältnisse* festzusetzen, unter denen das Drehungsmoment beobachtet werden soll. Man könnte diejenige Stromintensität mit Eins bezeichnen, welche unter *beliebig* festgesetzten räumlichen Verhältnissen ein *beliebig* festgesetztes Drehungsmoment auf einen *beliebig* gewählten Magneten ausübt. Wenn dann unter *denselben* Verhältnissen ein *m* Mal so grofses Drehungsmoment beobachtet würde, so müfste die dabei herrschende Stromintensität mit *m* bezeichnet werden. Das Unpraktische solcher willkührlichen Maafse hat aber eben zu den *absoluten* Maa-

Digitized by Google

fsen geführt und so ist in diesem Falle das elektromagnetische Maafs der Stromintensität an das absolute Maafs für den Magnetismus anzuknüpfen. Das geschieht durch folgende Festsetzung der *Normalverhältnisse* für die Beobachtungen der magnetischen Wirkungen eines Stromes:

Der Strom geht durch einen kreisförmigen Leiter, welcher die Flächeneinheit umschliefst und wirkt auf einen Magnet, welcher die Einheit des Magnetismus besitzt, aus einer beliebigen aber grofsen Entfernung $= R$; *der Mittelpunkt des Magnets liegt in der Ebene des Leiters und seine magnetische Axe ist nach dem Mittelpunkte des kreisförmigen Leiters gerichtet.* — Das von dem Strome auf den Magneten ausgeübte, nach mechanischem Maafse ausgedrückte Drehungsmoment D ist unter diesen Verhältnissen verschieden sowohl nach Verschiedenheit der Stromintensität, als auch nach Verschiedenheit der Entfernung R: das Product $R^3 D$ *hängt aber blofs von der Stromintensität* ab und ist daher unter diesen Verhältnissen die *meſsbare* Wirkung des Stroms, nämlich dasjenige, wodurch die Stromintensität zu messen ist, wonach man also zum *magnetischen Maafse der Stromintensität* die Intensität desjenigen Stromes erhält, für welchen $R^3 D = 1$ ist. — Die elektromagnetischen Gesetze lehren, dafs dieses Maafs der Stromintensität zugleich die Intensität desjenigen Stromes ist, welcher, wenn er eine Ebene von der Gröfse der Flächeneinheit umschliefst, in der Ferne überall die Wirkungen eines im Mittelpunkte jener Ebene befindlichen Magneten ausübt, welcher die Einheit des Magnetismus besitzt und dessen magnetische Axe auf der Ebene senkrecht steht; — oder auch, dafs es die Intensität desjenigen Stromes ist, von welchem eine *Tangentenboussole mit einfachem Ringe vom Halbmesser* $= R$ bei einer Ablenkung vom magnetischen Meridiane

$$\varphi = \text{arc. tg} \frac{2\pi}{RT}$$

im Gleichgewichte gehalten wird, wenn T die horizontale Intensität des Erdmagnetismus bezeichnet.

Auch hier entsteht die natürliche Frage über das Ver-

Digitized by Google

hältnifs des *mechanischen* Maafses der Stromintensität zu diesem *magnetischen* Maafse, also die Frage, wie viel Mal die elektrostatische Einheit der Elektricitätsmenge während einer Sekunde durch den Querschnitt der Kette hindurchgehen müsse, um diejenige Stromintensität hervorzubringen, von welcher die eben genannte Ablenkung φ der Nadel einer Tangentenboussole bewirkt wird.

Dieselbe Frage wiederholt sich bei der Betrachtung eines *dritten* Stromintensitätsmaafses, welches den elektrodynamischen Wirkungen der Ströme entnommen ist und defswegen das *elektrodynamische Maafs* der Stromintensität heifst.

Nun sind die drei von der *Wirkung* der Ströme hergenommenen Maafse schon unter einander verglichen. Man weifs, dafs das magnetische Maafs $\sqrt{2}$ Mal gröfser ist als das elektrodynamische, aber $106\frac{2}{3}$ Mal kleiner als das elektrolytische, und es ist defswegen, um die Frage zu lösen, wie diese drei Maafse sich zum *mechanischen* Maafse verhalten, nur nöthig, das letztere mit *einem* der übrigen zu vergleichen.

Dieses war der Zweck der unternommenen Arbeit, welcher zu erreichen war durch die Lösung der folgenden

Aufgabe:

Es sey ein constanter Strom gegeben, von welchem eine Tangentenboussole mit einfachem Multiplicatorkreise vom Halbmesser $= R^{mm}$ *bei einer Ablenkung* $\varphi = arc.\,tang.\,\frac{2\pi}{RT}$ *im Gleichgewichte erhalten wird, wenn T die Intensität des die Boussole lenkenden horizontalen Erdmagnetismus bezeichnet: es soll bestimmt werden, wie die Elektricitätsmenge, welche bei einem solchen Strome in einer Sekunde durch den Querschnitt des Leiters fliefst, sich zu der Elektricitätsmenge auf jeder von zwei gleich geladenen (unendlich) kleinen Kugeln verhält, welche einander aus der Entfernung von 1 Millimeter mit der Einheit der Kraft abstofsen. Es soll dabei zur Einheit der Kraft diejenige Kraft genommen werden,*

Digitized by Google

welche der Masse eines Milligramms in einer Sekunde 1 Millimeter Geschwindigkeit ertheilt.

2. Lösung dieser Aufgabe.

Hat man auf einem isolirten Leiter eine Menge E von freier Elektricität angesammelt und läfst (unter Einschaltung einer Wassersäule) dieselbe durch einen Multiplicator nach der Erde strömen, so wird die Magnetnadel abgelenkt. Die Gröfse der ersten Elongation hängt bei demselben Multiplicator und derselben Nadel *lediglich von der Menge der entladenen Elektricität* ab, indem die Entladungszeit so kurz gegen die Schwingungsdauer der Nadel ist, dafs die Wirkung als ein Stofs betrachtet werden darf.

Wenn man einen constanten Strom eine ähnliche kurze Zeit durch einen Multiplicator leitet, so ertheilt man der Nadel einen ähnlichen Stofs und auch in diesem Falle hängt die Gröfse der ersten Elongation *lediglich von der Elektricitätsmenge* ab, welche während der Dauer des Stromes durch den Querschnitt des Multiplicatordrahtes sich bewegt.

Wäre nun bei demselben Multiplicator *genau dieselbe* Elongation entstanden, das eine Mal, indem man die *bekannte* Menge E von freier Elektricität entlud, das andere Mal indem man einen *constanten Strom* eine kurze Zeit wirken liefs, so ist, wie sich beweisen läfst, die Menge positiver Elektricität, welche während dieser kurzen Zeit bei dem constanten Strome in der Richtung dieses Stromes durch den Querschnitt flofs, gleich $\frac{1}{2}E$.

Hiernach fordert die gestellte Aufgabe die Lösung folgender zwei Aufgaben:

a) eine angesammelte Menge E von freier Elektricität in dem angegebenen elektrostatischen Maafse zu messen und bei ihrer Entladung die Elongation der Magnetnadel eines Galvanometers zu beobachten;

b) die kleine Zeit τ zu bestimmen, während welcher ein constanter Strom von der Intensität $= 1$ (nach magnetischem Maafse) durch den Multiplicator desselben Galvanometers

Digitized by Google

fliefsen mufs, damit er der Nadel dieselbe Elongation ertheile.

Multiplicirt man dann $\frac{1}{2}E$ mit der Zahl, welche anzeigt, wie oft τ in der Sekunde enthalten ist, so erhält man in der Zahl $\frac{E}{2\tau}$ die positive Elektricitätsmenge ausgedrückt, welche bei einem Strom, dessen Intensität nach magnetischem Maafse $= 1$ ist, während der Sekunde in der Richtung des positiven Stromes den Querschnitt des Leiters passirt.

Die Aufgabe *a* wurde in folgender Weise behandelt.

Es wurde zuerst mit Hülfe des Sinus-Elektrometers das Verhältnifs mit grofser Genauigkeit bestimmt, in welchem sich die Ladung einer kleinen Leidener Flasche zwischen ihr selbst und einer etwa 13zölligen, mit Stanniol bekleideten Kugel theilte, welche entfernt von den Wandungen des Zimmers gut isolirt aufgehängt war, so dafs aus der auf die Kugel übergegangenen Elektricitätsmenge, sobald man diese zu messen verstand, auch die in der kleinen Flasche zurückgebliebene Menge bis auf einen Theil eines Procentes berechnet werden konnte.

Die Beobachtungen bestanden darauf in Folgendem:

Die Flasche wurde geladen, die grofse Kugel mit ihrem Knopfe berührt, drei Sekunden später die in der Flasche zurückgebliebene Ladung durch einen aus 5635 Windungen gebildeten Multiplicator [1]) unter Einschaltung von zwei mit Wasser gefüllten langen Röhren entladen und die erste Elongation φ der mit einem Spiegel nach Art der Magnetometer versehenen Magnetnadel beobachtet. Zugleich wurde jetzt die grofse Kugel mit der ungefähr 1zölligen Standkugel einer in sehr grofsem Maafsstabe ausgeführten Torsionswaage [2]) berührt. Diese Standkugel, in die Tor-

1) Der mittlere Durchmesser der Windungen betrug 266^{mm}; der fast $\frac{2}{3}$ Meilen lange und sehr gut mit Seide besponnene Draht war vorher seiner ganzen Länge nach durch Collodium gezogen, während die Wandungen des Gehäuses stark mit Siegellack bekleidet waren. Ein kräftiger Kupferdämpfer beruhigte die Schwingungen.

2) Der Kasten der Torsionswaage, in dessen Mitte die Kugeln sich be-

Digitized by Google

sionswaage gebracht, halbirte ihre empfangene Ladung mit der beweglichen Kugel, worauf sich die Torsion messen liefs, welche während einer längeren Zeit in abnehmendem Maafse erforderlich war, um die beiden Kugeln in einer ganz bestimmten, vorher ausgemittelten Entfernung zu erhalten. — Aus dem durch Schwingungsversuche in bekannter Weise ermittelten Torsionscoëfficienten des Drahtes und den genau bestimmten Dimensionen konnte unter Berücksichtigung der nicht gleichförmigen Vertheilung der Elektricität auf den beiden Kugeln (welche Rücksichtnahme durch die gegen ihre Entfernung von einander nicht unbedeutende Gröfse der Kugeln geboten wurde), die Elektricitätsmenge in dem geforderten absoluten Maafse gemessen werden, welche in jedem Augenblicke in der Torsionswaage sich befand. Durch die beobachtete Abnahme der Torsion ergab sich zugleich der Elektricitätsverlust, so dafs es möglich wurde, durch dessen Berücksichtigung ebenfalls anzugeben, wie grofs diese Menge gewesen wäre, wenn sie in dem Augenblicke schon in der Torsionswaage sich hätte befinden können, in welchem die grofse Kugel von der Leidener Flasche geladen wurde. — Diese Menge war also von der grofsen Kugel auf die Standkugel übergegangen. Aus den genau gemessenen Halbmessern dieser Kugeln konnte (nach Plana's Arbeiten) das Verhältnifs der Theilung der Elektricität zwischen ihnen berechnet werden, so dafs durch die Abmessung in der Torsionswaage ohne weiteres die Elektricitätsmenge bekannt wurde, welche nach Ladung der grofsen Kugel in der Leidener Flasche zurückgeblieben und 3 Sekunden später durch den Multiplicator entladen war. Sie bedurfte nur noch einer kleinen Correction wegen des Verlustes an disponibler Ladung,

fanden, war parallelepipedisch, 1,16 Meter lang, $0^m,81$ breit und $1^m,44$ hoch. Die lange Schellackstange, an welcher durch einen seitlichen Schellackarm die bewegliche Kugel befestigt war, trug zur Beobachtung der Stellung der Kugel unter einen Spiegel und tauchte dann in ein Gefäfs mit Oel, wodurch die Schwankungen sehr rasch beseitigt wurden.

Digitized by Google

welcher während dieser 3 Sekunden durch Ausströmen an die Luft und durch Rückstandsbildung entstanden war.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate von fünf auf einander folgenden Versuchen zusammengestellt. Die mit E überschriebene Columne enthält die entladenen Elektricitätsmengen, die mit s überschriebene die entsprechenden Ablenkungen der Magnetnadel in Scalentheilen, und die mit φ überschriebene dieselben Ablenkungen, aber in Bogen für den Radius $= 1$.

Nr.	E	s	φ
1	36060000	73,5	0,0057087
2	41940000	80,0	0,0062136
3	49700000	96,5	0,0074952
4	44350000	91,1	0,0070757
5	49660000	97,8	0,0075962

Die *Aufgabe b* verlangt die Zeiten τ zu wissen, während welcher ein Strom von derjenigen Intensität, welche im magnetischen Strommaafse mit 1 bezeichnet wird, durch denselben Multiplicator fliefsen mufs, um die in den fünf Versuchen beobachteten Elongationen φ hervorzubringen.

Es ist in dem »*zweiten Theile der elektrodynamischen Maafsbestimmungen von W. Weber*« das Drehungsmoment entwickelt, welches von dem eben bezeichneten Strome auf eine Magnetnadel ausgeübt wird, welche den Windungen des Multiplicators parallel steht. Dieses Drehungsmoment ist proportional dem magnetischen Momente der Nadel und der Zahl der Windungen, aufserdem aber eine Function der Dimensionen des Multiplicators und der Vertheilung der magnetischen Fluida in der Nadel, wofür es genügt, den Abstand der Schwerpunkte der beiden magnetischen Fluida zu bestimmen, welche statt der wirklichen Vertheilung des Magnetismus auf der Oberfläche der Nadel vertheilt gedacht werden können. Bei der gegen den Durchmesser des Multiplicators immer noch kleinen Nadel konnte für diesen Abstand ein aus der Gestalt der Nadel entnommener Werth mit hinreichender Sicherheit gesetzt werden, so

Digitized by Google

dafs das bezeichnete Drehungsmoment D als unbekannt nur noch das magnetische Moment der Nadel enthielt. — Wenn dieses Drehungsmoment während einer gegen die Schwingungsdauer t der Nadel sehr kurzen Zeit τ wirkt, so findet man die dadurch der Nadel ertheilte angulare Geschwindigkeit in dem Ausdrucke

$$\frac{D}{K}\tau,$$

wobei K das Trägheitsmoment bedeutet. Die Beziehung zwischen dieser angularen Geschwindigkeit und der ersten Elongation φ führt dann zu einer Gleichung zwischen τ und φ,

$$\tau = \varphi . A,$$

worin A eine aus lauter scharf zu messenden Gröfsen zusammengesetzte, also bekannte Constante bedeutet, nämlich $A = 0{,}020915$ für die Sekunde als Zeitmaafs.

Fragt es sich also, während welcher Zeiten τ ein constanter Strom von der magnetischen Stromintensität $= 1$ durch den Multiplicator fliefsen mufste, um die obigen fünf beobachteten Elongationen hervorzubringen, so braucht man deren Werthe nur in diese Gleichung für τ einzusetzen. Auf diese Weise ergeben sich in Sekunden die Werthe

Nr.	τ
1	0,0001194
2	0,0001300
3	0,0001568
4	0,0001480
5	0,0001589

Dividirt man nun $\frac{1}{2}E$ in den fünf Versuchen durch das zugehörige τ, so findet sich

Nr.	$\frac{E}{2\tau}$
1	$151000 . 10^6$
2	$161300 . 10^6$
3	$158500 . 10^6$
4	$149800 . 10^6$
5	$156250 . 10^6$

Digitized by Google

also im Mittel

$$\frac{E}{2\tau} = 155370 \cdot 10^6.$$

Das *mechanische Maafs der Stromintensität* verhält sich also

zum *magnetischen* wie $1 : 155370 \cdot 10^6$,
zum *elektrodynamischen* wie $1 : 109860 \cdot 10^6$
$(= 1 : 155370 \cdot 10^6 \cdot \sqrt{\frac{1}{2}})$,
zum *elektrolytischen* wie $1 : 16573 \cdot 10^9$
$(= 1 : 155370 \cdot 10^6 \cdot 106\frac{2}{3})$.

3. Anwendungen.

Unter den Anwendungen, welche von der Zurückführung der gebräuchlichen Maafse für die Stromintensität auf mechanisches Maafs gemacht werden können, ist die wichtigste die Bestimmung der Constanten, welche in dem elektrischen Grundgesetz vorkommt, durch welches die Elektrostatik, Elektrodynamik und Induction zugleich umfafst werden. Nach diesem Grundgesetz ist die Wirkung der Elektricitätsmenge e auf die Menge e' in der Entfernung r bei der relativen Geschwindigkeit $\frac{dr}{dt}$ und der relativen Beschleunigung $\frac{ddr}{dt^2}$ gleich

$$\frac{ee'}{rr}\left[1 - \frac{1}{cc}\left(\frac{dr^2}{dt^2} - 2r\frac{ddr}{dt^2}\right)\right],$$

und die Constante c stellt dabei diejenige relative Geschwindigkeit vor, welche die elektrischen Massen e und e' haben und behalten müssen, wenn sie gar nicht mehr auf einander wirken sollen.

Im Vorigen ist das Verhältnifs des magnetischen Maafses zum mechanischen gefunden worden

$$= 155370 \cdot 10^6 : 1;$$

in der zweiten Abhandlung über *elektrische Maafsbestimmungen* ist dasselbe Verhältnifs gefunden

$$= c\sqrt{2} : 4;$$

die Gleichstellung dieser Verhältnisse liefert

Digitized by Google

$$c = 439450 \cdot 10^6$$

Längeneinheiten, nämlich Millimeter, also eine Geschwindigkeit von 59320 Meilen in der Sekunde.

Die Einsetzung des Werthes von c in das obige elektrische Grundgesetz läfst begreifen, warum die elektrodynamische Wirkung elektrischer Massen, nämlich

$$\frac{ee'}{rr}\frac{1}{cc}\left(\frac{dr^2}{dt^2} - 2r\frac{ddr}{dt^2}\right)$$

gegen die elektrostatische

$$\frac{ee'}{rr}$$

immer verschwindend klein erscheint, so dafs die erstere überhaupt nur bemerkbar bleibt, wenn, wie beim galvanischen Strome, die elektrostatischen Kräfte durch die Neutralisation der positiven und negativen Elektricität sich vollkommen aufheben.

Von den übrigen Anwendungen soll hier nur die Anwendung auf die Elektrolyse kurz mitgetheilt werden.

Es ist oben angegeben, dafs bei einem Strome, der in der Sekunde 1^{mgr} Wasser zersetzt,

$$106\tfrac{2}{3} \cdot 155370 \cdot 10^6$$

positive Elektricitätseinheiten in der Richtung des positiven Stromes in jeder Sekunde durch den Querschnitt der Kette gehen und dieselbe Menge an negativer Elektricität in der entgegengesetzten Richtung.

Der Umstand, dafs bei der Elektrolyse ponderable Massen bewegt werden, dafs diese Bewegung durch elektrische Kräfte hervorgebracht wird, welche nur wieder auf Elektricität, nicht unmittelbar auf das Wasser wirken, führt zu der Vorstellung, dafs im Wasseratom das *Wasserstoffatom* freie positive, das *Sauerstoffatom* freie negative Elektricität besitze. Es kommen mancherlei Gründe zusammen, weshalb man eine Elektricitätsbewegung im Wasser nicht ohne Elektrolyse denken will, und weshalb man annimmt, dafs das Wasser nicht im Stande sey, die Elektricität nach Art der Leiter durch sich hindurch strömen zu lassen. Sieht man also an der einen Elektrode eben so viele positive

Digitized by Google

Elektricität aus dem Wasser auftreten, wie der anderen Elektrode während derselben Zeit durch den Strom zugeführt wird, so ist diese auftretende positive Elektricität diejenige, welche den ausgeschiedenen Wasserstofftheilchen angehört hat.

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so dafs man also die ganze Elektricitätsbewegung im Elektrolyten an die Bewegung der ponderablen Atome knüpft, so geht zunächst aus den oben gewonnenen Zahlen hervor, dafs die Wasserstoffatome in 1 Millimeter Wasser $106\frac{2}{3} . 155370 . 10^6$ Einheiten an freier positiver Elektricität besitzen, die Sauerstoffatome eine gleiche Menge an negativer Elektricität.

Daraus folgt zweitens, dafs diese Elektricitätsmengen zusammen das *Minimum von neutraler Elektricität* bezeichnen, welche in einem Milligramm Wasser enthalten ist. Würden nämlich die Atome des Wassers aufser ihren freien Elektricitäten noch neutrale Elektricität besitzen, was hier dahingestellt bleiben mag, so würde die Masse der neutralen Elektricität in einem Milligramm Wasser noch gröfser seyn.

Man ist unter den obigen Voraussetzungen aber auch im Stande, die *Kraft* anzugeben, mit welcher auf die Gesammtheit der Wasserstofftheilchen einer Wassermasse in der einen Richtung, auf die Gesammtheit der Sauerstofftheilchen in der entgegengesetzten Richtung gewirkt wird.

Man denke sich z. B. eine cylindrische Röhre von $\frac{1}{9}^0$ Quadratmillimeter Querschnitt, welche als Zersetzungszelle dienen soll, mit einem Gemische von Wasser und Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,25 angefüllt, welche also in jedem 1^{mm} langen Stücke ein Milligramm Wasser enthält. Durch Horsford kennen wir das Verhältnifs des specifischen Widerstandes dieser Mischung zu dem des Silbers und durch Lenz das Verhältnifs des Widerstandes des Silbers zu dem des Kupfers. In den Abhandlungen der K. Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen (Bd. 5 »über die Anwendung der magnetischen Induction auf Messung der Inclination mit dem Magnetometer«) ist der Wi-

Digitized by Google

derstand des Kupfers nach absolutem Maafse des magnetischen Systems bestimmt. Dadurch wird es möglich, auch den Widerstand in *absolutem magnetischem Maafse* anzugeben, welchen das Wasser (unter Einfluſs der beigemengten Schwefelsäure) in einem 1^{mm} langen Stücke jener cylinderförmigen Zersetzungszelle ausübt. Dieser Widerstand, multiplicirt mit der in magnetischem Maafse ausgedrückten Stromintensität giebt die elektromotorische Kraft in Beziehung auf diese kleine Säule, ebenfalls im *magnetischen* Maafssystem. Das *magnetische* Maafs der elektromotorischen Kraft ist aber so viel Mal kleiner als das *mechanische*, wie das magnetische Maafs der Stromintensität gröſser ist als das mechanische, und da dieſs letztere Verhältniſs jetzt bekannt ist, kann durch bloſse Division mit $155370 . 10^6$ jene im magnetischen Maafse berechnete elektromotorische Kraft in mechanisches Maafs umgewandelt werden. Die so entstandene Zahl bedeutet dann den *Unterschied der beiden Kräfte*, von denen in der Richtung des Stromes die eine auf *eine jede Einheit* der freien positiven Elektricität in den Wasserstofftheilchen, die andere auf *eine jede Einheit* der freien negativen Elektricität in den Sauerstofftheilchen bewegend wirkt, und diese Zahl muſs deswegen, um die *ganze wirksame Kraft* zu erhalten, noch mit der Anzahl der Einheiten der freien positiven oder negativen Elektricität multiplicirt werden, welche in der 1^{mm} langen Wassersäule, d. i. in 1^{mgr} Wasser, enthalten ist, nämlich mit $106\frac{2}{3} . 155370 . 10^6$.

Führt man die Rechnung durch und setzt diejenige Stromintensität voraus, bei welcher in einer Sekunde 1^{mgr} Wasser zersetzt wird, so bekommt man einen Kraftunterschied

$$= 2 . (106\tfrac{2}{3})^2 . 127476 . 10^6,$$

bei dem die Krafteinheit diejenige Kraft ist, welche der Masseneinheit von 1^{mgr} in einer Sekunde eine Geschwindigkeit von 1^{mm} ertheilt. Dividirt man also mit der Intensität der Schwere $= 9811$, so bekommt man diesen Kraftunterschied in Gewicht ausgedrückt

Digitized by Google

$= 2.147830.10^{6\,mgr} = 2.147830$ Kilogr. $= 2.2956$ Centner unter dem Einflusse der Schwere.

Man kann dieses Resultat auf folgende Weise aussprechen: *Wären alle Theilchen Wasserstoff in* 1 *Milligramm Wasser einer* 1 *Millimeter langen Säule an einen Faden geknüpft, und an einen anderen Faden alle Theilchen Sauerstoff, so müfsten beide Fäden in entgegengesetzten Richtungen jeder mit dem Gewichte von* 2956 *Centnern gespannt werden, um eine Zersetzung des Wassers mit solcher Geschwindigkeit hervorzubringen, nach welcher* 1 *Milligramm Wasser in der Sekunde zerlegt werden würde.*

Man überzeugt sich leicht, dafs diese Spannung dieselbe bleibt für eine Säule von 1^{mm} Länge aber anderem Querschnitt, dafs sie aber proportional der Länge der Säule und ebenso proportional der Stromintensität, d. h. der Geschwindigkeit der elektrolytischen Scheidung seyn mufs.

Wenn wir nun in der beschriebenen Wassersäule auf den Wasserstofftheilchen insgesammt einen Druck von dem Gewichte von 2956 Centnern sehen und wenn dadurch keine Beschleunigung der Bewegung eintritt, welche doch 1759 Millionen Meilen in der Sekunde betragen müfste, sondern der Wasserstoff mit der constanten Geschwindigkeit von $\frac{1}{2}$ Millimeter in der Sekunde fortschreitet, so sind wir gezwungen, anzunehmen, dafs der Zerlegung des Wassers eine Kraft entgegen wirke, welche mit der Geschwindigkeit der Zerlegung wächst, so dafs überhaupt nur diejenige Geschwindigkeit der Zerlegung möglich bleibt, bei welcher die *Widerstandskraft* gleich der elektromotorischen Kraft ist, so dafs ihre Wirkung auf die gesammten Wasserstofftheilchen des Milligramms Wasser in dem vorliegenden Falle ebenfalls dem Gewichte von 2956 Centnern gleich wäre. Dann nämlich würden die ponderablen Theilchen mit der gewonnenen Geschwindigkeit gleichförmig fortfliefsen.

Es liegt nahe, den Grund dieser Widerstandskraft in den *chemischen Affinitätskräften* zu suchen. Steht auch der Begriff der »*chemischen Affinität*« noch zu unbestimmt da,

Digitized by Google

um daraus entnehmen zu können, wie die aus dieser Affinität hervorgehende Kräfte mit der *Geschwindigkeit der Scheidung* wachsen, so ist es immerhin interessant, zu sehen, welche ungeheuren Kräfte bei einer chemischen Scheidung, wie sie von der Elektrolyse leicht hervorgebracht wird, in Wirksamkeit treten.

III. *Ueber die Löslichkeitscurven einiger Salzatome und die Siedepunkte gesättigter Salzlösungen;* von *P. Kremers.*

Fortsetzung der Bd. 97, S. 22 abgebrochenen Abhandlung.

Neben der Reihe der alkalischen Metalle tritt eine andere nicht weniger merkwürdige Reihe auf, die der alkalisch-erdigen und eine dritte, die der sogenannten schweren Metalle. Eine jede dieser Reihen kann drei Glieder aufweisen, deren Atomgewichte die bekannte merkwürdige Uebereinstimmung darbieten, dafs eines derselben nahezu das arithmetische Mittel aus denen der beiden andern ist. Diese Glieder sind

Li (6,5); Na (23); K (39,2);
Ca (20); Sr (43,8); Ba (68,5);
Hg (100); Pb (103,7); Ag (108,1);

sie zeigen, wie für sich so auch in Verbindung mit andern Atomen, so manche Aehnlichkeiten, dafs sie wohl verdienen nebeneinander abgehandelt zu werden.

Auch unter den negativeren Atomen haben sich bereits mehrere solcher Reihen herausgestellt, so z. B.

Cl (35,5); Br (80); J (127,1);
S (16); Cr (26,7); Se (39,5);
S (16); Se (39,5); Te (64,2);
Cr (26,7); Mo (46); V (68,6);
P (31); As (75); Sb (120,3) [1]).

1) Sb = 120,25 nach den neuesten Beobachtungen von R. Schneider. (Pogg. Ann. Bd. 97, S. 483.)

Digitized by Google

Da die Glieder solcher Reihen sich in den verschiedensten Verbindungen vertreten und dabei in Folge ihres gleichmäfsig wachsenden Atomgewichtes auch die Intensitäten physikalischer Eigenschaften gleichmäfsig vermehren, so werden in der folgenden Untersuchung, welche dem Phänomen der Löslichkeit gewidmet ist, gerade sie hauptsächlich berücksichtigt werden. Neben ihnen müssen indefs auch noch einige andere Atome erwähnt werden, welche zwar in Anbetracht ihres Atomgewichts keineswegs ein viertes Glied in einer dieser Reihen bilden, die aber doch, wie in Hinsicht anderer physikalischer Eigenschaften, so auch namentlich in Anbetracht der Löslichkeit sich einer dieser Reihen anzuschliefsen scheinen. So z. B. scheint sich hin und wieder der Reihe der alkalischen Metalle anzuschliefsen das Atom Ammonium (NH^4), so der Reihe der alkalisch-erdigen Metalle das Atom Magnium (Mg) u. s w.

Was nun zunächst die Metalle der drei zuerst erwähnten Reihen betrifft, so liegen diese aufser dem Bereich der folgenden Untersuchung, da bisher irgend welche Löslichkeit derselben mit Bestimmtheit noch nicht nachgewiesen wurde; erst aus der Vereinigung eines Metalles mit einem oder mehreren der negativeren Körper resultiren Verbindungen, welche die so sehr verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse darbieten.

Es liegen bereits viele Angaben vor über die Löslichkeit solcher Verbindungen. Was man theils in dem Handbuche der Chemie von L. Gmelin, theils in dem Lehrbuche von Berzelius, was man überdiefs noch in den Jahresberichten von Liebig und Kopp über die Löslichkeit der Salze in Wasser angegeben findet, habe ich der gröfseren Uebersichtlichkeit wegen in einem dieser Abhandlung beigegebenen Anhange zusammengestellt. Man wird daselbst auch noch einzelnes Weniges finden, was mich meine letzten eigenen Versuche gelehrt haben.

Die negativern Atome, welche sich mit den Metallen der drei vorerwähnten Reihen zunächst verbinden und im Folgenden betrachtet werden, sind

Digitized by Google

O; S; Fl; Cl; Br; J.

Diese binären Verbindungen vereinigen sich mit andern ebenfalls binären Verbindungen, welche nur elektronegativer sind als jene, zu quaternären Salzatomen. Von diesen sind indefs nur die Sauerstoffsalze einigermafsen ausführlich untersucht, daher hauptsächlich auch nur sie im Folgenden betrachtet werden.

Die Anzahl der Sauerstoffatome, welche in der Säure enthalten ist, liefert, wie es mir scheint, ein bequemes Mittel, dieselben zu classificiren. Es werden daher zuerst die Säuren betrachtet, welche zwei, alsdann die Säuren, welche drei und fünf Atome Sauerstoff enthalten.

Das Verhalten der Löslichkeitscurven, wie es sich aus den im Anhange angeführten Beobachtungen ergiebt, habe ich in einer Reihe von Figuren darzustellen versucht. Die Fig. 1, 2, 3 und 4 Taf. I haben eine im Wesentlichen ganz gleiche Einrichtung; sie unterscheiden sich von früheren Darstellungen nur dadurch, dafs die durch das Temperaturintervall von 0 bis 100° gebildeten Curvenabschnitte nicht eine zusammenhängende Curve bilden, sondern durch Zwischenräume getrennt sind, weil eben ein und dieselbe Figur die Löslichkeitscurven aller durch eine gleiche chemische Formel ausdrückbarer Salzatome und also Curvenabschnitte enthält, welche unmöglich alle ein und demselben Curvensysteme angehören können. In jeder dieser vier Figuren unterscheidet man drei übereinander liegende Gruppen, in jeder dieser Gruppen wieder drei verschiedene Curven, eine punktirte, eine aus abwechselnden Punkten und Strichen und eine aus einer ununterbrochenen Linie bestehende Curve. Die erste der drei Gruppen umfafst die Verbindungen der drei alkalischen, die zweite die der drei alkalisch-erdigen und die dritte die der drei sogenannten schweren Metalle und zwar so, dafs das leichteste Metall einer jeden Gruppe, also Li, Ca und Hg, durch die punktirte, das zunächst folgende schwerere, also Na, Sr und Pb, durch die aus abwechselnden Linien und Punkten und endlich das schwerste, also K, Ba und Ag, durch die aus einer

Digitized by Google

ununterbrochenen Linie bestehende Curve dargestellt ist. Die chemische Formel der Salzatome, deren Löslichkeitscurven die Figuren darstellen, werden erhalten, wenn man in Fig. 1 den verschiedenen Metallen das einer jeden senkrechten Colonne überschriebene Metalloid hinzufügt, in Fig. 2, 3 und 4 dagegen überdiefs noch ein Atom Sauerstoff. Einzelne Curven, über deren relative Lage noch irgend ein Zweifel erhoben werden kann, liegen näher beisammen, als die andern.

Die Figur 1 enthält erstlich die drei merkwürdigen Atome J, Br und Cl, welche, so weit die bisherigen Beobachtungen reichen, ganz ungezwungen aus ein und demselben Curvensysteme sich ableiten lassen; sie enthält ferner das Atom Fl, welches den vorangehenden sehr ähnlich ist und überdiefs noch die beiden Atome S und O, welche jenen bei weitem weniger ähnlich sind. Wenn es nun auch nicht wahrscheinlich ist, dafs die besagten sechs Metalloide ein und derselben Gruppe angehören, so ist es doch jedenfalls sehr bemerkenswerth, dafs die Glieder der drei Metallreihen, mit dem leichtesten Metalloide (O) verbunden sich negativ, mit dem schwersten (J) dagegen sich positiv verhalten und dafs ferner die Zwischenglieder, so weit sie bisher bekannt, den Uebergang beider Verhalten zu einander vermitteln. Alle drei Gruppen lassen sich aus ein und demselben Curvensysteme ableiten, die Abschnitte folgen genau in derselben Weise und liegen nur an verschiedenen Stellen des Curvensystems, wie diefs die Figuren 5, 6 und 7 Taf. I veranschaulichen.

Sowohl bei den alkalischen, als auch bei den sogenannten schweren Metallen kann die Lage des Abschnitts Fl aus den bisherigen Beobachtungen nicht mit Sicherheit gefolgert werden, doch bezeichnen die beiden Linien Fl sowohl in Fig. 5 als auch in Fig. 7 zwei Gränzen, innerhalb welcher der Abschnitt Fl liegen mufs.

Wenn man allgemein die leichtesten Metalle Li, Ca und Hg durch *a*, ferner die zunächst schwereren Na, Sr und Pb durch *b* und die schwersten K, Ba und Ag durch

Digitized by Google

c bezeichnet, so liegt bei den sogenannten schweren Metallen in Fig. 7 der Punkt $+bc$ rechts von dem Abschnitte Cl, derselbe Punkt liegt ebenfalls noch rechts von dem Abschnitte Cl bei den alkalisch erdigen Metallen in Fig 6; er fällt indefs schon in den Abschnitt Cl hinein bei den alkalischen Metallen in Fig. 5. Der andere Punkt $+ab$ liegt in Fig. 7 jedenfalls rechts von dem Abschnitte Fl, in Fig. 6 liegt er schon links von dem Abschnitte Fl, und liegt sehr wahrscheinlich genau ebenso in Fig. 5. Bei festliegenden Punkten $+ab$ und $+bc$ können also durch eine einfache Verschiebung sämmtlicher Abschnitte nach links aus Fig. 5 die Figuren 6 und 7 entstehen.

In Fig. 2 beginnt die erste Reihe damit, dafs die einzelnen Glieder sich negativ verhalten, gleichwie in Fig. 1. Dieses negative Verhalten zeigt sich auch noch in dem zweiten Abschnitte SO_2 und ist wenigstens für KO und NaO auch noch in dem dritten Abschnitte sehr wahrscheinlich. Die Glieder der zweiten Reihe verhalten sich dagegen schon in dem Abschnitte CO_2 positiv und bleiben es auch in allen folgenden.

Die erste Reihe der Fig. 3 ist nur sehr unvollständig untersucht. Insofern sich KO, CrO_3 und NaO, CrO_3 bei 0^0 negativ verhalten, ist es nicht unwahrscheinlich, dafs sich die beiden Abschnitte SO_3 und CrO_3 anschliefsen. In der zweiten Reihe herrscht wieder dieselbe Regelmäfsigkeit wie in der vorangehenden Figur. Auch in der dritten Reihe scheinen die einzelnen Abschnitte mit denen der vorangehenden Figur übereinzustimmen.

Die Fig. 4 enthält 7 verschiedene Abschnitte, welche keineswegs alle ein und demselben Curvensysteme angehören können. Von diesen können erstlich wieder die drei merkwürdigen Abschnitte ClO_5, BrO_5 und JO_5 ohne irgend welche Schwierigkeit aus ein und demselben Curvensysteme abgeleitet werden und zwar ebensowohl in der ersten, als auch in der zweiten und dritten Reihe. Der Abschnitt SbO_5 kann indefs nicht mehr, wie früher, dieser Gruppe angereiht werden, wenn das Atomgewicht des

Digitized by Google

Antimons zu 120,25 angenommen wird, wie es die neuesten Beobachtungen von R. Schneider [1]) erfordern. Da die drei Atome Sb, As und P eine der eingangs erwähnten merkwürdigen Gruppen bilden, so scheint es nicht ungereimt, die Abschnitte SbO_5 und AsO_5 als zusammengehörig zu betrachten. Es bleiben nun noch übrig die beiden Abschnitte S_2O_5 und NO_5, von denen zwar der letztere bisher als der Gruppe ClO_5, BrO_5 und JO_5 anhörig erschien, nunmehr jedoch von dieser getrennt werden mufs.

Die sieben Abschnitte der Fig. 4 gehören daher, wenn nicht vier, so doch wenigstens drei verschiedenen Gruppen an.

Wenn nun, um zur zweiten Vergleichungsweise überzugehen, die drei sich schneidenden Curven nicht mehr drei zusammengehörige Metalle, sondern drei zusammengehörige Metalloide und die Abschnitte nicht mehr Metalloide, sondern Metalle bezeichnen, so lassen sich aus dem vorliegenden Materiale manche den vorangehenden ähnliche Erscheinungen zusammenstellen. Wenn z. B. die drei Curven der Fig. 8 Taf. I die drei Metalloide Cl, Br und J in dem Sinne bezeichnen, wie sie in Fig. 5, 6 und 7 die drei Metalle bezeichneten, so dafs also die ausgezogene Curve das schwerste, die punktirte das leichteste und die andere das mittlere Metalloid darstellt, so liegen bekanntlich die Abschnitte K, Na und höchst wahrscheinlich auch Li links von dem Punkte $-ab$; dasselbe gilt von dem Abschnitte Ba und ohne Zweifel auch von den Abschnitten Sr und Ca. Die Abschnitte Hg, Pb und Ag liegen dagegen rechts von dem Punkte $-bc$. Bezeichnen ferner in dem angegebenen Sinne die drei Curven der Fig. 8 die drei Säuren ClO_5, BrO_5 und JO_5, so fällt bekanntlich der Punkt $-bc$ in den Abschnitt KO hinein, wogegen die Abschnitte NaO, BaO, SrO, CaO, AgO, PbO und wahrscheinlich auch LiO und HgO rechts von dem Punkte $-bc$ liegen. Werden ferner die beiden Säuren CrO_3 und SO_3 durch die

1) A. a. O.

Digitized by Google

entsprechenden zwei Curven der Fig. 8 bezeichnet, so liegen die Abschnitte KO, CaO und SrO links von — *ab* und wahrscheinlich auch der Abschnitt BaO, die Abschnitte HgO, PbO und AgO liegen dagegen rechts von — *ab*. Die schwefelsauren und chromsauren Salze verhalten sich also, so weit sie bisher bekannt sind, genau wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen.

Die Verbindungen einzelner Glieder der andern eingangs hervorgehobenen Gruppen sind bisher noch sehr wenig untersucht und können hier nur theilweise besprochen werden.

BaO, TeO_3 verhält sich negativ sowohl gegen BaO, SeO_3 als auch gegen BaO, SO_3; ebenso verhält sich BaO, VaO_3 negativ gegen BaO, MoO_3 und gegen BaO, CrO_3. In gleicher Weise verhält sich KO, TeO_3 negativ gegen KO, SO_3. Positiv verhält sich dagegen wieder SbO_5 sowohl gegen AsO_5 als auch gegen PO_5 in Verbindung mit den Basen NaO, LiO, BaO, SrO, CaO.

An die vorgenannten Säuren glaube ich noch drei anreihen zu müssen, deren Atomgewichte zwar nicht das bei jenen beobachtete merkwürdige Zahlenverhältnifs darbieten, die aber doch deshalb genannt zu werden verdienen, weil sie, mit verschiedenen Metalloxyden verbunden, sich durchgängig negativ verhalten. Die drei Säuren sind CO_2, SO_2 und S_2O_2. Zu den Metalloxyden, mit denen verbunden diese drei Säuren sich negativ verhalten, gehören z. B. CaO und wahrscheinlich auch SrO und BaO, ferner NaO, wenigstens bei niederen Temperaturen und ebenfalls PbO. Ob sie sich mit den andern Oxyden verbunden, auch so verhalten, bleibt noch unentschieden.

Wenn bisher nur das gegenseitige Verhalten einzelner Salzatome abgehandelt wurde, so werde ich dagegen im Folgenden versuchen, auch einiges über das gegenseitige Verhalten ganzer Gruppen von Salzatomen hervorzuheben. Ein solcher Versuch ist bei den bisher vorliegenden unzureichenden Erfahrungen nicht leicht durchzuführen, ohne dafs einzelne Hypothesen hineinverflochten werden. Man wird

Digitized by Google

diese letztern von den positiven Erfahrungen trennen können, man wird sie, wie ich glaube, auch nicht gar zu gewagt finden.

Die diesem Versuche beigegebenen Figuren haben eine genau gleiche Einrichtung. Man findet in jeder zwei punktirte Linien, welche den von den drei Löslichkeitscurven der alkalischen Verbindungen eingenommenen Raum begränzen, zwei aus abwechselnden Punkten und Strichen bestehende Curven, welche die drei alkalisch-erdigen und endlich zwei ausgezogene Curven, welche die drei metallischen Verbindungen einschliefsen.

Fig. 9 Taf. I stellt die Gruppe J, Br, Cl dar, welcher noch das Atom Fl angereiht ist. Wie man sieht, liegen die beiden Bänder :::: und :=:= in den Abschnitten J, Br und Cl theilweise aufeinander, bilden daselbst zwei verschiedene nothwendig aufeinanderfolgende Kreuzungsräume und verhalten sich darauf positiv in dem Abschnitt Fl. Das Band = dagegen verhält sich in den Abschnitten J, Br und Cl positiv gegen die beiden anderen, bildet aber, da es fortwährend sich der Abscissenaxe nähert, mit den beiden erstern schon in dem Abschnitte Fl die Kreuzungsräume.

Fig. 10 Taf. I stellt die Gruppe JO_5, BrO_5, ClO_5 dar. Sie ist wesentlich verschieden von der vorangehenden. Die Bänder ::::: und :=:=: kreuzen sich zwar hier wie dort, aber in anderer Ordnung, so dafs hier das positive Verhalten links, in Fig. 9 dagegen rechts von den Kreuzungsräumen liegt. Bilden die Kreuzungsräume der Fig. 9 die negativen, so sind die der Fig. 10 die positiven. Das Band =, welches in Fig. 9 sich positiv gegen die beiden andern verhielt, bildet in Fig. 10 mit den beiden andern Kreuzungsräume und zwar, wie es scheint, negative.

Fig. 11 Taf. I stellt die Gruppe S_2O_2, SO_2 und CO_2 dar. Die Atomgewichte dieser Glieder stehen nicht in dem einfachen Zusammenhange, wie es bei den vorangehenden beobachtet wurde. Wenn sich in dem Abschnitte CO_2 alle drei Bänder positiv verhalten, so zeigen schon in dem

Digitized by Google

Abschnitte SO_2 die Bänder = und :=:=: und erst im Abschnitte S_2O_2 die Bänder :=:=: und :::: den ersten der beiden negativen Kreuzungsräume.

Auch verdient hier noch hervorgehoben zu werden das so gleichmäfsige Verhalten der Oxyde und Schwefelverbindungen der drei mehrerwähnten Metallgruppen, wie solches in Fig. 12 Taf. I dargestellt ist.

Diese und ähnliche Verhältnisse könnten gewifs nicht in so auffallender Weise hervortreten, wenn nicht die homologen Glieder der einzelnen Gruppen unter sich wieder ähnliche Erscheinungen darböten. Um nur einige hierhin gehörige Beispiele zu erwähnen, so verhalten sich die beiden homologen Glieder BaCl und KCl positiv zwischen 0 und 100°, wogegen die beiden Glieder BaBr und KBr und ebenfalls das zerfliefsliche BaJ und KJ sich in demselben Temperaturintervall schon negativ verhalten. Die beiden homologen Glieder SrCl und NaCl verhalten sich nur positiv von 100° bis 8°, unter 8° verhalten sie sich negativ und werden sich zweifelsohne auch wohl ebenso verhalten die beiden Glieder SrBr und NaBr. Die beiden homologen Glieder CaCl und LiCl scheinen sich dagegen schon wieder positiv zu verhalten.

Es mögen hier nun auch noch einzelne Curven betrachtet werden, deren Salzatome nicht wie bisher durch Substitution ähnlicher, sondern durch Addition anderer Atome erhalten werden. Zunächst sollen hier verglichen werden die Chlor-, Brom- und Jodmetalle mit den durch Addition von 6 Atomen Sauerstoff daraus erhaltenen chlor-, brom- und jodsauren Salzen.

Die Curven der drei Salzatome KCl; KBr und KJ verhalten sich negativ zwischen 0 und 100°, die der drei Salzatome KO, ClO_5; KO, BrO_5 und KO, JO_5 dagegen positiv, ohne dafs indefs die beiden zunächst liegenden KCl und KO, ClO_5 sich kreuzen. Der positive Kreuzungspunkt von KCl und KO, ClO_5 kann also nur über 100° liegen. Die Curven NaCl; NaBr und NaJ verhalten sich ebenfalls negativ wie die der Kaliumsalze und in

Digitized by Google

gleicher Weise verhalten sich die Curven NaO, ClO_5; NaO, BrO_5 und NaO, JO_5 wieder positiv, allein diese beiden Systeme durchkreuzen sich schon theilweise und zwar so, dafs der positive Kreuzungspunkt von $NaCl$ und NaO, ClO_5 noch unter 0° liegt. Da die Lithiumsalze bisher noch nicht soweit untersucht sind, dafs sie in den Bereich dieser Betrachtungen gezogen werden könnten, so mögen hier sogleich die Baryumsalze folgen.

Die Salzatome $BaCl$; $BaBr$ und höchst wahrscheinlich auch das zerfliefsliche BaJ verhalten sich wieder negativ wie die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze. Wie diese verhalten sich auch andererseits wieder positiv die Salzatome BaO, ClO_5; BaO, BrO_5 und BaO, JO_5. Die beiden Gruppen durchkreuzen sich ferner wieder theilweise wie die der entsprechenden Natriumsalze und zwar merkwürdiger Weise so, dafs der positive Kreuzungspunkt von $BaCl$ und BaO, ClO_5 gerade zwischen 0 und 100° fällt. Derselbe liegt bei ungefähr 55°. Die beiden andern Curvenpaare $BaBr$ und BaO, BrO_5, sowie BaJ und BaO JO_5 verhalten sich wieder positiv wie die entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen. Da ferner die chlorsaure Strontianerde als zerfliefslich angegeben wird, so ist es wohl wahrscheinlich, dafs der positive Kreuzungspunkt von $SrCl$ und SrO, ClO_5 unter 0° liegt, dafs also die Baryum- und Strontiumverbindungen Erscheinungen darbieten, welche denen der Kalium- und Natriumverbindungen überaus ähnlich sind. Was nun die Calciumverbindungen betrifft, so unterliegt es gar keinem Zweifel, dafs die Atome CaJ und CaO, JO_5 und ebenfalls die Atome $CaBr$ und CaO, BrO_5 sich ebenso positiv verhalten wie die entsprechenden Verbindungen aller vorerwähnten Metalle und ist es überdiefs sehr wahrscheinlich dafs sich $CaCl$ und CaO, ClO_5 negativ verhalten wie die entsprechenden Strontiumverbindungen.

Um nun zur dritten Gruppe überzugehen, so verhalten sich hier die Chlor-, Brom- und Jodmetalle ebenso durchgängig positiv wie die chlor-, brom- und jodsauren Salze.

Digitized by Google

In diesem Punkte unterscheidet sich also diese Gruppe wesentlich von den beiden andern. Es verhalten sich negativ $HgCl$ und HgO, ClO_5, ferner $HgBr$ und HgO, BrO_5, ferner HgJ und HgO, JO_5, ferner $PbCl$ und PbO, ClO_5, ferner $PbBr$ und PbO, BrO_5, ferner $AgCl$ und AgO, ClO_5, ferner $AgBr$ und AgO, BrO_5; es verhalten sich dagegen positiv PbJ und PbO, JO_5 und endlich AgJ und AgO, JO_5.

Jedes der vorerwähnten zwischen 0 und 100° beobachteten Löslichkeitsverhalten der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, sowie der chlor-, brom- und jodsauren Salze läfst sich aus einem keineswegs complicirten Curvensystem ableiten, in welchem die einzelnen Abschnitte eine dem wachsenden Atomgewichte entsprechende Aufeinanderfolge zeigen.

Die Fig. 13 Taf. I, welche diese Ableitung darstellen soll, enthält drei durch O bezeichnete und drei nicht weiter bezeichnete Curven. Jene stellen dar die chlor-, brom- und jodsauren Salze, diese die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen und zwar genau in dem bereits oben angegebenen Sinne; jene durchkreuzen sich genau ebenso, wie diese; jene zeigen nur den Kreuzungspunkt $-b'c'$, diese dagegen beide, $-ab$ und $-bc$; jene durchkreuzen diese in der Weise, dafs zunächst links der positive Kreuzungspunkt von Cl und ClO_5 liegt $(+aa')$, dafs darauf der positive Kreuzungspunkt von Br und BrO_5 folgt $(+bb')$ und dafs erst am äufsersten rechten Ende der positive Punkt von J und JO_5 liegt $(+cc')$.

Die vorliegenden Beobachtungen gestatten nicht, andere der eingangs erwähnten Gruppen, wie etwa S, Cr, Se, oder S, Se, Te mit den entsprechenden Gruppen SO_3, CrO_3, SeO_3 oder SO_3, SeO_3, TeO_3 ebenso ausführlich zu vergleichen. Das Wenige, was hier über diese Verhältnisse angeführt werden kann, bildet daher nur ganz vereinzelte Bruchstücke.

Wenn daher wieder die beiden punktirten Curven der

Digitized by Google

Fig. 13 die beiden leichtesten Atome S und SO_3 und wenn ferner die aus abwechselnden Punkten und Linien bestehende Curve O das zunächst schwerere Atom CrO_3 bezeichnet und wenn man einstweilen von den übrigen Curven der Fig. 13 absieht, so unterliegt es bei der Zerfliefslichkeit des Atoms KS und bei der Schwerlöslichkeit des Atoms KO, SO_3 durchaus keinem Zweifel, dafs die Atome KS und KO, SO_3 sich positiv verhalten; es ist ebenfalls bekannt, dafs sich die Salzatome KO, SO_3 und KO, CrO_3 negativ verhalten; für die Curven S; SO_3 und CrO_3 liegt also der Abschnitt K nicht mehr an der Stelle, wo er in Fig. 13 liegt, sondern ist nach links verschoben und zwar bis über den negativen Kreuzungspunkt der Curven SO_3 und CrO_3 hinaus ($-a'b'$). Der zweite Abschnitt Na ist ebenfalls nach links verschoben, da es auch wohl keinem Zweifel unterliegt, dafs das Atom NaS wenigstens bei niedern Temperaturen löslicher ist als das Atom NaO, SO_3. Der Abschnitt Na liegt also höchst wahrscheinlich auch schon links von dem positiven Kreuzungspunkte der beiden punktirten Curven ($+aa'$).

Der Abschnitt Ba ist ebenfalls nach links verschoben, denn der positive Kreuzungspunkt der beiden punktirten Curven kann nicht mehr in denselben hineinfallen, da die Löslichkeit der beiden Atome BaS und BaO, SO_3 so enorm verschieden ist. Derselbe Abschnitt Ba ist vielleicht eben so weit verschoben wie der Abschnitt K, jedenfalls auch bis über den negativen Kreuzungspunkt der Curven SO_3 und CrO_3 hinaus, da die beiden Salzatome BaO, SO_3 und BaO, CrO_3 sich negativ verhalten. Wie die beiden Salzatome SrS und SrO, SO_3, wie ferner die beiden andern CaS und CaO, SO_3 sich verhalten, ist aus den vorliegenden Beobachtungen nicht mit Bestimmtheit anzugeben. Da die drei Salzatome BaO, SO_3; SrO, SO_3 und CaO, SO_3 sich ebenso durchgängig positiv verhalten, wie die drei Salzatome BaS; SrS und CaS negativ erscheinen, so ist die Möglichkeit wohl vorhanden, dafs die letztern beiden CaS und CaO, SO_3 sich schon negativ verhalten.

Digitized by Google

Wenn dieſs der Fall wäre, so müſste der negative Kreuzungspunkt der Curven SO_3 und CrO_3 ($-a'b'$) nicht mehr über, sondern unter der Curve S liegen.

Die Abschnitte Hg, Pb und Ag sind für die drei Curven S; SO_3 und CrO_3 genau die der Fig. 13; es läſst sich also einstweilen nicht entscheiden, ob sie auch eine der vorerwähnten ähnliche Verschiebung erlitten haben.

In vorbeschriebener Weise lassen sich auch die Curvensysteme der Metalle, wie sie in den Figuren 5, 6 und 7 gezeichnet sind mit denen der entsprechenden Oxydverbindung combiniren. Da diese Combinationen den vorangehenden so ähnlich sind, so genügt es, sie hier bloſs anzudeuten. Eine andere Art von Combination mag dafür hier noch eine etwas mehr ausführliche Erörterung verdienen.

Wenn man aequivalente Mengen einer Säure und einer Base, oder zweier Salze miteinander vermischt, so können diese, miteinander verbunden, entweder mehr, oder gleich viel, oder auch weniger Wasser zur Lösung bedürfen; Verhältnisse, welche sich aus den Löslichkeitscurven der Atome deduciren lassen. Wenn sich z. B. die Löslichkeitscurven der Salzatome BaO, SO_3; SrO, SO_3 und CaO, SO_3 positiv verhalten, die der Componenten BaO; SrO und CaO dagegen negativ, wenn ferner das Atom SO_3 eine so grofse Löslichkeit besitzt, daſs es hier gar nicht in Betracht kommt, so ist das Salzatom BaO, SO_3 jedenfalls zwischen 0 und 100° weniger löslich als die beiden Componenten, dasselbe gilt auch noch von dem Salzatom SrO, SO_3, aber nur theilweise von dem Salzatom CaO, SO_3, da nach den vorliegenden Angaben die Löslichkeitscurven der Atome CaO, SO_3 und CaO sich kreuzen.

Eine ganz ähnliche Erscheinung bieten auch die Atome KO, SO_3; NaO, SO_3; LiO, SO_3; KO; NaO und LiO dar, so daſs, wenn KO, SO_3 und NaO, SO_3 weniger löslich sind als ihre Componenten, bei LiO, SO_3 vielleicht schon der andere Fall eintreten kann.

Digitized by Google

Es ist selbstredend, dafs die vorerwähnte Regelmäfsigkeit in allen den Fällen sich zeigen mufs, wo die Löslichkeitscurven der aus der Vermischung resultirenden Salzatome, den vorerwähnten gleich, sich positiv verhalten. Es gilt diefs also für die bei weitem gröfste Menge der zahlreichen Combinationen, welche sich aus Säuren wie NO_5, ClO_5, BrO_5, JO_5 oder CrO_3, SeO_3 u. s. w. und den oft erwähnten neun Oxyden ableiten lassen. Nur darin unterscheiden sich die einzelnen Gruppen, dafs bald die sämmtlichen Glieder weniger löslich [1]), bald nur die schwereren weniger löslich, die leichteren dagegen löslicher [2]), und endlich drittens die sämmtlichen Glieder löslicher sind als die Componenten [3]). Es fehlen selbst auch solche Glieder nicht, welche in dem Temperaturintervall von 0° bis 100° bald mehr, bald weniger löslich sind als die Componenten und welche also deutlich zeigen, wie ein solcher Uebergang zu entgegengesetztem Verhalten, den Kreuzungspunkten der Curven entsprechend, an bestimmte durch die Constitution der Salze gegebene Temperaturen geknüpft ist [4]).

In einigen anderen verhältnifsmäfsig wenigen Fällen dagegen, in welchen die aus der Vereinigung zweier Componenten resultirenden Salzatome negativ sich verhaltende Gruppen bilden, wie etwa KO, CrO_3 und KO, SO_3 oder CaO, CrO_3 und CaO, SO_3 oder SrO, CrO_3 und SrO, SO_3 und wo überdiefs noch die veränderlichen Componenten sich positiv verhalten, wie CrO_3 und SO_3, in solchen Fällen ist der Uebergang zu entgegengesetztem Verhalten, wenn auch in umgekehrter Ordnung [5]), so doch gleich regelmäfsig wie bei den ersterwähnten Fällen.

Wieder andere Fälle, in welchen die aus der Vereinigung zweier Componenten resultirenden Salzatome weder

1) BaO, CO_2; SrO, CO_2; CaO, CO_2.
2) BaO, BrO_5; SrO, BrO_5; CaO, BrO_5.
3) BaO, ClO_5; SrO, ClO_5; CaO, ClO_5.
4) CaO, SO_3; CaO, JO_5.
5) Wenn CaO, SO_3 nur in einem Theile des Intervalls 0° bis 100° löslicher ist als die beiden Componenten zusammen, so ist es das leichter lösliche Salzatom CaO, CrO_3 jedenfalls in dem ganzen Intervall.

Digitized by Google

positiv noch negativ sich verhaltende Gruppen bilden, wie PbO, SO_3; AgO, SO_3 und HgO, SO_3, werden mehr verwickelter Natur seyn.

An die bisher betrachteten, so bestimmt charakterisirten Gruppen reiht sich nun noch eine Menge anderer Verbindungen, bei denen es noch unbestimmt bleibt, ob sie einer der vorangehenden Gruppen beizuzählen sind; oder ob sie neue, von jenen durchaus verschiedene Gruppen bilden.

Der Gruppe der alkalischen Metalle wird so häufig das Ammonium (NH_4) beigefügt. Was über die Löslichkeit der Salze dieses Metalles und über deren Verhältnifs zu den entsprechenden Salzen der drei alkalischen Metalle vorliegt, mag hier ganz kurz hervorgehoben werden. Das Gewicht des Atoms NH_4 (18) liegt zwischen dem des Atoms Na (23) und dem des Atoms Li (6,5). Die Curve NH_4Cl liegt zwischen Na Cl und LiCl, kann also hier (Figur 1 Abschnitt Cl) ganz ungezwungen eingeschaltet werden. Die Curve NH_4O, SO_3 liegt zwischen 0° und 100° der Abscissenaxe näher als jede der drei anderen. Auch sie kann mit den drei anderen (Figur 3 Abschnitt SO_3) ein aus 4 Curven bestehendes System bilden, in welchem die negativen und die positiven Kreuzungspunkte gleichmäfsig fortrücken. Es liegen alsdann $+KNa$ und $+NaNH_4$ rechts und $+NH_4Li$ links von dem Abschnitt SO_3. Es liegt ferner die Curve NH_4O, NO_5 näher bei der Abscissenaxe als jede der drei anderen (Fig. 4 Abschnitt NO_5). Auch sie läfst sich noch, der vorerwähnten Curve NH_4O, SO_3 ähnlich, den drei anderen anreihen. Nicht leicht möchte indefs die Curve NH_4O, JO_5 mit den drei entsprechenden (Fig. 4 Abschnitt JO_5) vereinbar seyn, da sie zwischen 0° und 100° von der Abscissenaxe weiter absteht als jede andere. Wenn es demnach schon fraglich erscheint, das Ammonium der Gruppe der alkalischen Metalle anzureihen, so unterliegt diefs wohl keinem Zweifel mehr, wenn man erwägt, wie wenig die Verbindungen desselben Metalles auch in Hinsicht anderer physikalischer Eigenschaften denen der alkalischen Metalle sich anreihen. So z. B.

Digitized by Google

wurde früher als Eigenschaft der ein und derselben Gruppe angehörigen Körper hervorgehoben, dafs bei ihnen dem gröfseren Atomgewichte auch das gröfsere Atomvolum entspreche. Nun ist aber das Atomvolum von NH_4Cl (446 Kopp) keineswegs kleiner als das von NaCl (340 Kopp) und ebensowenig ist das Atomvolum von NH_4O, NO_5 (586 Kopp) kleiner als das von NaO, NO_5 (483 Kopp), sondern beide liegen gerade zwischen den entsprechenden Natron und Kalisalzen (KCl = 481 Kopp und KO, NO_5 = 602 Karsten).

Schon viel näher als das Ammoniak den Alkalien steht die Magnesia den alkalischen Erden und zwar nicht blofs in Hinsicht der räumlichen, sondern auch in Hinsicht der Löslichkeitsverhältnisse. Da das Atom Mg leichter ist als das Atom Ca und da ferner die drei Atome Ca, Sr und Ba sich in den bisher bekannt gewordenen Verbindungen auffallender Weise entweder durchgängig positiv oder durchgängig negativ verhalten [1]), so bildet die Curve Mg in den häufigsten Fällen das eine Endglied einer fortlaufenden Reihe negativ oder positiv sich verhaltender Curven und nur in verhältnifsmäfsig seltenen Fällen liegt sie zwischen den andern. Das eine Endglied einer fortlaufenden Reihe negativ sich verhaltender Curven bildet das Atom Mg z. B. in dem Abschnitte O der Figur 1; das eine Endglied positiv sich verhaltender Curven in den Abschnitten CO^2 und SO^2 der Fig. 2, ferner in den Abschnitten SO_3, CrO_3, SeO_3 und VaO_3 der Figur 3 und endlich in dem Abschnitte JO_5 der Figur 4; sie liegt ebenfalls der Abscissenaxe zunächst in dem Abschnitte S_2O_5 derselben Figur; sie fällt zwischen die andern Curven und zwar wahrscheinlich zwischen Ca und Sr in dem Abschnitte Cl der Figur 1 und in den Abschnitten NO_5 und BrO_5 der Figur 4.

Es existirt nun auch noch eine ziemlich ausgedehnte Reihe sogenannter schwerer Metalle, von denen einige gewifs den drei vorhin betrachteten, Hg, Pb und Ag, ange-

1) Nur die Salzatome BaO, S_2O_5; SrO, S_2O_5 und CaO, S_2O_5 machen, soviel mir bekannt, hiervon eine Ausnahme.

Digitized by Google

reiht werden können. Dahin gehören die Metalle Cd; Zn; Cu; Ni; Co; Fe und Mn. Von diesen bildet sowohl Zn als auch Fe ein Endglied in der Reihe der sich negativ verhaltenden Curven Ag; Pb und Hg in dem Abschnitt O der Figur 1. Jedes von diesen sieben Metallen bildet für sich wieder in den Abschnitten Cl; Br und J der Figur 1 ein Endglied in der Reihe sich positiv verhaltender Curven. In andern Abschnitten dagegen fallen sie verschiedentlich zwischen die andern.

Wie ferner die sieben genannten Atome sich zu einander verhalten, welche von ihnen eine Reihe bilden, darüber läfst sich bisher kaum etwas Bestimmtes anführen; weder die jodsauren noch die in neuerer Zeit durch Tobler [1]) untersuchten schwefelsauren Salze führen auf irgend eine bemerkenswerthe Thatsache.

Wenn demnach der bisher eingeschlagene Weg, aus den vorgenannten sieben Metallen die zusammengehörigen herauszusuchen, wenig ergiebig war, so ist es vielleicht mehr der andere Weg. Wenn die drei Curven der Fig. 8 die drei Atome ClO_5; BrO_5 und JO_5 bezeichneten, so lagen die drei Abschnitte HgO; PbO und AgO rechts von dem Punkte — *bc*. Es könnte nun möglich seyn, dafs eins oder das andere der sieben genannten Metalle diese Zone des positiven Verhaltens überschritte, ein Fall, der doch bei den Kalisalzen vorliegt und der überdiefs auch bei dem so grofsen Unterschiede der Atomgewichte wohl denkbar wäre; allein was bisher über die Verbindungen der Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure mit den Oxyden der genannten sieben Metalle bekannt ist, spricht noch wenig dafür, da sie sämmtlich sich wie die Silbersalze zu verhalten scheinen.

Wie sich ferner die Verbindungen von Cl; Br und J mit einem dieser Metalle zu einander verhalten, ob sie positiv sind, wie die Silber-, Blei- und Quecksilberverbindungen oder ob sie sich anders verhalten und so vielleicht einen Uebergang zu dem durchaus verschiedenen Verhal-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 95, S. 198.

Digitized by Google

ten der alkalisch erdigen und der alkalischen Metalle vermitteln, darüber konnte ich nichts Bestimmtes vorfinden.

Mögen nun diese Metalle, mögen ferner das Magnesium und das Ammonium den vorerwähnten drei Gruppen beizuzählen seyn, oder mögen sie, was wohl noch wahrscheinlicher ist, Glieder anderer ähnlicher Gruppen bilden, so tragen sie jedenfalls dazu bei, die Uebereinanderlagerung verschiedener Gruppen, wie sie in den Figuren 9, 10, 11 und 12 Taf. I dargestellt wurde, zu vermehren.

Von den Schwefelsalzen können hier nur die drei Atome BaS, CS_2; SrS, CS_2 und CaS, CS_2 erwähnt werden, welche nach den Angaben von Berzelius sich genau ebenso positiv verhalten, wie die entsprechenden kohlensauren Salze und sich von diesen nur durch ihre bedeutend gröfsere Löslichkeit unterscheiden. Dafs schwerlösliche Sauerstoffsalze in leichter lösliche Salze umgeändert werden, wenn die Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt werden, ist eine bereits öfter beobachtete Thatsache und können in dieser Hinsicht aufser den drei genannten noch angeführt werden NaS, CS_2; LiS, CS_2; NaS, WoS_3; MgS, CS_2; BaS, MoS_3; SrS, MoS_3; CaS, MoS_3; BaS, WoS_3; SrS, WoS_3; CaS, WoS_3; MnS, MoS_3; MnS, WoS_3; FeS, CS_2; FeS, MoS_3; FeS, WoS_3; CdS, CS_2, und ist es auch noch bei manchen andern ganz wahrscheinlich, zumal es nicht ungereimt erscheint, einer bei ähnlichen Verbindungen sich stets wiederholenden Substitution auch ähnliche Effecte zuzuschreiben.

Es mögen schliefslich hier noch einige Siedepunkte angeführt werden, welche als weiterer Beleg für die bereits früher hervorgehobene, zwischen den Siedepunkten und der Lage der Löslichkeitscurven der Salzatome auftretende Regelmäfsigkeit dienen können. Sämmtliche Siedepunkte sind die der gewöhnlichen Sättigung und beziehen sich also auf Lösungen, aus denen sich bereits ein grofser Theil des Salzes zu Boden gesetzt hat. Die Siedepunkte solcher Salzlösungen, welche ein und derselben Gruppe angehören, gelten ferner für gleichen Parometerstand, es sey denn,

Digitized by Google

dafs die Siedepunkte sehr von einander abweichen, in welchem Falle diefs weniger zur Sprache kommt.

Es verhalten sich negativ BaCl und BaBr, dem entsprechend sind die Siedepunkte bei gleichem Druck

$BaCl = 106°$ und $BaBr = 113°$.

Es verhalten sich ferner negativ BaO, NO_5 und BaO, ClO_5; die Siedepunkte sind bei gleichem Druck

$BaO, NO_5 = 102°,5$ und $BaO, ClO_5 = 111°$.

Es verhalten sich ebenfalls negativ KO, SO_3 und KO, CrO_3; die Siedepunkte sind bei gleichem Druck

$KO, SO_3 = 103°$ und $KO, CrO_3 = 107°$.

Wenn bei dieser Vergleichsweise die Siedepunkte sich in dem Maafse erhöhen, als die Löslichkeitscurven der Salzatome in ihrer Nähe der Abscissenaxe sich nähern, ohne dafs bisher ein Ausnahmefall beobachtet worden wäre, so läfst sich diefs keineswegs von der andern Vergleichsweise behaupten. Es folgen hier zwar die Siedepunkte ebenso regelmäfsig aufeinander wie die Löslichkeitscurven der Salzatome in den Gruppen

$NaCl = 109°$; $KCl = 110°$; $LiCl = 171°$

$LiO, CO_2 = 102°$; $NaO, CO_2 = 106°$; $KO, CO_2 = 135°$.

$KO, SO_3 = 103°$; $LiO, SO_3 = 105°$; $NaO, SO_3 = 105°$.

$BaCl = 106°$; $SrCl = 114°$ [1]); $CaCl = 180°$ [2]).

$BaO, NO_5 = 102°,5$; $SrO, NO_5 = 108°$; $CaO, NO_5 =$ 152° und einigen andern bereits früher zusammengestellten.

Einen Ausnahmefall bildet indefs die Gruppe

$NaO, NO_5 = 122°$; $KO, NO_5 = 118°$; LiO, NO_5 über 200°.

Anhang.

Da es sich im Vorangehenden nur um die *relative Löslichkeit der wasserfreien Salzatome* handelt, so findet man hier auch *nur diese* angegeben und zwar *genau in der früher beschriebenen Weise berechnet* aus der Löslichkeit der

1) Pogg. Ann. Bd. 92, S. 500.

2) CaCl und auch CaO, NO_5 setzen bereits früher CaO ab, während die Säuren entweichen.

Digitized by Google

Gewichtstheile, wie sie bald in dem Handbuche von Gmelin, bald in dem Lehrbuche von Berzelius, bald in den Jahresberichten von Liebig und Kopp, bald auch an anderen näher bezeichneten Orten angeführt wird. Neben diesen Zahlenwerthen findet man überdiefs noch einzelne Angaben zusammengetragen, wonach irgend ein Salzatom überhaupt nur mehr oder weniger löslich ist als ein anderes.

In gleicher Weise zerfallen auch meine eigenen Versuche in bestimmte Zahlenangaben und in weniger bestimmte Angaben, welches von zwei Salzatomen überhaupt das mehr und welches das weniger lösliche ist. Bestimmte Zahlenangaben wird man finden für die Löslichkeitscurven der Salzatome LiCl; LiO, CO_2; LiO, NO_5; NaO, SO_2; NaO, S_2O_2; BaBr und BaO, ClO_5. Die weniger bestimmten Angaben, welches von zwei Salzatomen überhaupt das mehr und welches das weniger lösliche ist, sind das Ergebnifs der Ausfällungsmethode.

Es wurde zu diesem Zweck die Lösung irgend eines Salzes so weit verdünnt, bis von zwei anderen Salzen das eine sie noch deutlich präcipitirte, während es bei dem anderen Salze nicht oder doch wenigstens merklich weniger der Fall war. Der Kürze wegen habe ich die so gefundene relative Löslichkeit der Salzatome durch das eingeschobene Zeichen

weniger $<$ mehr löslich

angedeutet.

Die einzelnen Salzatome folgen so aufeinander, wie sie im Vorangehenden abgehandelt wurden.

KO = 0,36 kaltes Wasser. Lowitz. (Gmel.) = 0,47 Wasser. A. Bineau. *Compt. rend, t.* 41 *p.* 509.

NaO = 0,75 bei 18° C. und 0,40 bei 80° C. Osann (Gmel.) = 0,47 Wasser. A. Bineau. *ibid.*

LiO. Von Arfvedson und C. Gmelin wird angegeben, dafs es dem Gewichte nach erstlich bedeutend weniger löslich ist, als die beiden andern ätzenden Alkalien und dafs es zweitens in warmem Wasser nicht merklich lös-

Digitized by Google

licher ist als in kaltem (Gmel.) Da das Atom LiO leichter ist als das Atom NaO, so läfst sich zwar aus der vorliegenden Angabe kein ganz bestimmter Schluſs auf die relative Löslichkeit der Atome ziehen, doch glaubte ich durch die seltene Analogie, welche die drei Alkalien und die drei alkalischen Erden darbieten, einigermafsen berechtigt zu seyn, die Löslichkeitscurven der Atome LiO und NaO als negativ zu bezeichnen.

BaO = 17,2 kaltes und 1,8 kochendes Wasser. H. Davy (Gmel.) = 22,2 Wasser. A. Bineau. A. a. O.

SrO = 67,2 kaltes und 4 kochendes Wasser. Buchholz (Gmel.). = 67,3 bei 20° C. A. Bineau. *ibid.*

CaO = 183,7 bei 0° und 358,4 bei 100° C. Phillips (Gmel.)[1]). = 218,4 bei 18° C. A. Bineau. *ibid.*

Eine retrograde Löslichkeitscurve zeigt also blofs das leichteste Atom CaO, wie diefs auch nur bei LiO, dem leichtesten Atome der alkalischen Reihe, wahrscheinlich ist.

AgO = 3480 A. Bineau. *ibid.*

PbO = 7819 A. Bineau. *ibid.*

HgO = 27000 Mittel. A. Bineau. *ibid.*

BaS löst sich in Wasser (Berz.).

CaS ist sehr wenig löslich (Berz.).

KFl zerfliefst schnell an der Luft (Berz.).

NaFl = 9,66 wenigstens bei 16° C. und ist in warmem Wasser nicht löslicher (Berz.).

LiFl ist in Wasser fast ebenso schwerlöslich wie das kohlensaure Salz (Berz).

BaFl ist in gewissem Grade in Wasser löslich, so dafs es sich beim Auswaschen beständig vermindert. Wird das Waschwasser abgedampft, so setzt sich das Fluorbaryum in einer feinkörnigen Rinde auf dem Boden des Gefäfses und auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab (Berz.).

1) Ein ähnliches Verhältnifs berechnet sich auch aus den Angaben von Wittstein (Jahresb. 1848).

Digitized by Google

SrFl ist in sehr geringem Grade in Wasser auflöslich (Berz.).

CaFl unlöslich in Wasser (Gmel.).

AgFl krystallisirt aus der concentrirten Lösung, (Fremy Jahresb. 54); konnte nicht krystallisirt erhalten werden und zog nach dem Eintrocknen aus der Luft wieder Feuchtigkeit an. Gay-Lussac und Thénard (Gmel.).

PbFl ist sehr unbedeutend in Wasser auflöslich (Berz.).

HgFl in Wasser löslich und daraus durch Abdampfen in Krystallen zu erhalten (Berz.).

KCl früher ausführlich angegeben.

NaCl früher ausführlich angegeben.

LiCl. Reines kohlensaures Lithon wurde mit Salzsäure versetzt und längere Zeit gekocht, während etwas kohlensaures Lithon überschüssig war, bis die saure Reaction gänzlich verschwunden war. Aufgelöstes kohlensaures Lithon konnte in der Lösung von Chlorlithium nicht nachgewiesen werden. Die bei 0° gesättigte Lösung wurde erhalten, indem Wasser von dieser Temperatur während 5 Stunden auf die in seinen obersten Schichten angehäuften Krystalle einwirkten; die für die übrigen Temperaturen gesättigten Lösungen wurden in der früher angegebenen Weise durch einstündiges lebhaftes Schütteln erhalten. Die Lösungen wurden nicht filtrirt, da dieſs wegen der syrupartigen Beschaffenheit nur äuſserst langsam vor sich ging. Der Salzgehalt in der bei 0°, 95°, 140° und 160° gesättigten Lösung wurde bestimmt durch Hinüberleiten eines schwachen Luftstroms von etwa 160° C., der der übrigen Lösungen dagegen wurde aus dem schwefelsauren Salze berechnet, welches durch Versetzen mit Schwefelsäure, Abdampfen und Glühen erhalten wurde. Die Gewichtstheile Wasser, welche ein Gewichtstheil und ein Atom des wasserfreien Chlorlithiums zur Lösung bei der nebenstehenden Temperatur bedarf, sind hier nächst zusammengestellt.

Digitized by Google

Li Cl

	1 Gew.	1 Atom.
0° C.	1,57	0,66
20	1,24	0,52
65	0,96	0,40
95	0,77	0,32
140	0,72	0,30
160	0,69	0,29

Ba Cl bereits früher angegeben.

Sr Cl bereits früher angegeben.

Ca Cl = 1,09 bei 0°; 0,81 bei 16° (Gmel.) und 0,17 bei 180° (Berz.).

Ag Cl < Pb Cl < Hg Cl

Ag Cl sehr schwerlöslich.

Pb Cl = 188 bei 12°,5 Bischof (Gmel.).

Hg Cl bereits früher angegeben.

K Br bereits früher angegeben.

Na Br bereits früher angegeben.

Ba Br. Die gesättigten Lösungen wurden sämmtlich durch einstündiges lebhaftes Schütteln erhalten und der Gehalt an wasserfreiem Salze aus dem schwefelsauren Salze berechnet. Die Gewichtstheile Wasser, welche ein Gewichtstheil und 1 Atom des wasserfreien Salzes bei der nebenstehenden Temperatur zur Lösung bedarf, sind hiernächst zusammengestellt.

Ba Br

	1 Gew.	1 Atom.
0° C.	1,02	1,52
20	0,96	1,43
40	0,88	1,31
60	0,81	1,20
80	0,74	1,10
100	0,67	1,00

Ag Br < Pb Br < Hg Br

Hg Br = 169 bei 9° Lassaigne und als Mittel 8,1 bei 100° (Gmel.).

K J bereits früher angegeben.

Digitized by Google

NaJ bereits früher angegeben.

AgJ < PbJ < HgJ

PbJ=2850 kaltes und 448 kochendes Wasser Denot (Gmel.).

HgJ=341 Saladin (Berz.).

Wie HgCl > HgBr > HgJ

und PbCl > PbBr > PbJ ebenso scheint auch AgCl > AgBr > AgJ zu seyn. Abgesehen von der bereits früher (Pogg. Ann. Bd. 85 S. 43) hervorgehobenen Intensität der Trübung, spricht dafür auch die Beobachtung von Fehling (Jahresb. 1848 S. 953), dafs bei fractionirter Fällung einer mit Bromkalium versetzten Kochsalzlösung das Bromsilber zuerst niederfällt, ferner dafs nach Malaguti und Durocher (Jahresb. 1848, S. 450) schwerlösliche Schwefelmetalle wie ZnS und CdS das Chlorsilber unter Wasser zu zersetzen vermögen, aber nicht merklich das Jodsilber.

KO, CO_2 bereits früher angegeben.

NaO, CO_2 bereits früher angegeben.

LiO, CO_2 blieb während dreier Stunden mit siedendem Wasser in Berührung. Der Siedepunkt war schliefslich 102°C. Die Lösung wurde heifs in ein enghalsiges Gefäfs hinein filtrirt und blieb 24 Stunden gut verschlossen. Es hatte sich unterdefs nur ein sehr geringer Absatz gebildet. Der Absatz und die Lösung wurden getrennt und das Gewicht des ersten sowohl wie auch der Salzgehalt der letztern aus dem Gewichte des schwefelsauren Salzes berechnet. Demnach bedarf ein Gewichtstheil und ein Atom des Salzes nachstehende Gewichtstheile Wasser zur Lösung.

LiO, CO_2

	1 Gew.	1 Atom.
13° C.	130	47,45
102	128,5	46,89.

Die Löslichkeit dieses Salzes ist demnach bei verschiedenen Temperaturen nur sehr wenig verschieden; der Unterschied ist vielleicht nur der Verdunstung zuzu-

Digitized by Google

schreiben. Da das kohlensaure Natron bei ungefähr 38° sein Löslichkeitsmaximum hat, so würde eine retrograde Curve LiO, CO_2 die bereits früher [1]) zusammengestellten Beobachtungen über das regelmäfsige Fortrücken der Löslichkeitsmaxima noch um eine vermehren. Da ich früher [2]) eine geringere Löslichkeit des kohlensauren Lithons angegeben, so sey hier bemerkt, dafs damals das Salz gewifs nicht hinreichend lange mit dem siedenden Wasser in Berührung blieb, wofür auch der niedrigere damals angegebene Siedepunkt (100°) zu sprechen scheint.

$BaO, CO_2 = 11847$ bei 15° eigene Beobachtung (Pogg. Ann. Bd. 85, S. 247) und 24625 Bineau. A. a. O.

$SrO, CO_2 = 9241$ bei 15° eigene Beobachtung (*ibid.*) und 24354 Bineau (*ibid.*).

$CaO, CO_2 = 6429$ bei 15° eigene Beobachtung (*ibid.*) und 21000 als Mittel Bineau (*ibid.*). Dafs $BaO, CO_2 < SrO, CO_2 < CaO, CO_2$ ist, dafür sprechen sowohl die Versuche von Bineau als auch meine eigenen, wie denn auch H. Rose [3]) bemerkt, dafs die kohlensaure Baryterde weder die Strontianerde noch auch die Kalkerde aus den Auflösungen ihrer Salze niederschlägt. Dafs die Resultate von Bineau und die meinigen so sehr differiren kann in der Verschiedenheit der angewandten Versuchsmethoden liegen. Bineau scheint die Salze der auflösenden Wirkung des Wassers ausgesetzt zu haben, ich dagegen bediente mich der Ausfällungsmethode.

$PbO, CO_2 < AgO, CO_2 < HgO, CO_2$ (Ausfällungsmethode)

$AgO, CO_2 = 44130$ bei 15° eig. Beob. (*ibid*).

$PbO, CO_2 = 67587$ bei 15° Fresenius (*ibid*).

KO, SO_2 in 0,79 kaltem, in weniger heifsem Wasser löslich Fourcroy und Vauquelin (Gmel.).

NaO, SO_2. Obgleich ich zu meinen Versuchen nur grofse

1) Pogg. Ann. Bd. 95, S. 468.
2) Pogg. Ann. Bd. 92, S. 499.
3) *Anal. Chemie.*

Digitized by Google

Krystalle anwandte, welche durchaus keine Spur von Verwitterung zeigten, so waren diese doch keineswegs ganz frei von schwefelsaurem Natron. Wenn auch diese Verunreinigung vielleicht durch den Umstand, dafs das Salzatom NaO, SO_3 bei gewöhnlicher Temperatur und noch viel mehr bei 0° bedeutend weniger löslich ist als das Salzatom NaO, SO_2, nicht besonders störend auftritt, so bezeichne ich die folgenden Werthe doch nur als ziemlich genäherte und sollen sie hier auch keinen andern Zweck haben als blofs zu zeigen, dafs die Curven K und Na wirklich so liegen, wie sie in Fig. 2 Colonne SO_2 gezeichnet sind, welchem Zwecke sie denn auch bei dem nicht unbedeutenden Abstande vollkommen entsprechen. Die gesättigten Lösungen wurden erhalten, indem Wasser von constanter Temperatur während 4 Stunden mit den Krystallen in Berührung blieb. Der Salzgehalt der Lösungen wurde aus dem schwefelsauren Salze berechnet. In dieser Weise habe ich für das wasserfreie Salz folgende Werthe erhalten:

	NaO, SO_2	
	1 Gew.	1 Atom.
0° C.	7,07	4,45
20	3,49	2,20
40	2,02	1,27.

BaO, SO_2 kaum in Wasser löslich Fourcroy und Vauquelin (Gmel.) in Wasser unlöslich (Berz.).

SrO, SO_2 kaum in Wasser löslich (Gmel.).

$CaO, SO_2 = 480$ kaltes Wasser ungefähr (Gmel.).

AgO, SO_2 löst sich nicht (Berthier) sehr wenig (Muspratt) in Wasser (Gmel.).

PbO, SO_2 in Wasser unlöslich (Gmel. Berz.)

KO, S_2O_2 zerfliefslich. Die concentrirte Lösung ist ein dünner Syrup (Gmel.) Zerfliefst sehr rasch, in Wasser äufserst leicht auflöslich (Berz.).

NaO, S_2O_2. Das käufliche Salz, welches ich untersuchte, enthielt noch eine Spur schwefelsaures Natron, eine Verunreinigung, welche hier wohl noch weniger störend auftritt, als bei dem schwefligsauren Salze, da das unter-

Digitized by Google

schwefligsaure Natron noch bedeutend löslicher ist als jenes. Genau wie bei dem schwefligsauren Salze wurden die gesättigten Lösungen dargestellt und analysirt. Die Löslichkeitswerthe sind für das wasserfreie Salz:

	NaO, S_2O_2	
	1 Gew.	1 Atom.
0° C.	2,01	1,59
20	1,44	1,14
40	0,96	0,76
60	0,52 [1])	0,41

Zwischen 60 und 100° vermuthe ich ein Löslichkeitsmaximum, doch reichen meine Versuche nicht hin, dieſs mit Bestimmtheit behaupten zu können. Das Salzatom $NaO, S_2O_2 + 6aq$ schmilzt bei ungefähr 48°, was mit obigen Löslichkeitswerthen übereinstimmt. Dafs die Curven K und Na in der Colonne S_2O_2 der Fig. 2 so liegen wie in den beiden andern Colonnen, ist dem Vorstehenden zufolge nicht unwahrscheinlich.

BaO, S_2O_2 wenig in Wasser löslich (Gmel.).

$SrO, S_2O_2 = 6{,}24$ bei 13° und 1,98 bei 100° Herschel (Gmel.).

$CaO, S_2O_2 = 1{,}84$ bei 3° Herschel (Gmel.).

AgO, S_2O_2 wenig in Wasser löslich. Herschel (Gmel.).

$PbO, S_2O_2 = 5216$ Herschel (Gmel.).

BaO, SeO_2 in Wasser unlöslich (Berz.).

SrO, SeO_2 in Wasser unlöslich (Berz.).

CaO, SeO_2 in Wasser schwer auflöslich (Berz.).

KO, SO_3 bereits früher angegeben.

NaO, SO_3 bereits früher angegeben.

LiO, SO_3 bereits früher angegeben.

$BaO, SO_3 = 50155$ (Gmel.).

$SrO, SO_3 = 4913$ bei 15° eig. Beob. A. a. O.

$CaO, SO_3 = 332$ bei 0°; 268 bei 35° (Löslichkeitsmaximum) und 313 bei 100°. Poggiale. A. a. O.

$AgO, SO_3 = 107$ bei 100° eig. Beob. A. a. O.

$PbO, SO_3 = 19721$ bei 15° eig. Beob. A. a. O.

1) Nach einstündigem lebhaften Schütteln.

Digitized by Google

$KO, CrO_3 > NaO, CrO_3$ bei 0°. Wird $KO, 2CrO_3$ mit NaO, CO_2 neutralisirt, so krystallisirt bei 0° das neutrale chromsaure Natron. Johnson (Jahresb. 1854).

$BaO, CrO_3 < SrO, CrO_3 < CaO, CrO_3$ (Ausfällungsmethode).

AgO, CrO_3 und PbO, CrO_3 kein deutlicher Unterschied mittelst der Ausfällungsmethode.

BaO, SeO_3 ist in Wasser ebenso unlöslich, wie das schwefelsaure Salz (Berz.).

CaO, SeO_3 hat denselben Grad von Löslichkeit wie der Gyps (Berz.).

AgO, SeO_3 wie das schwefelsaure Salz (Berz.).

PbO, SeO_3 nicht in Wasser löslich Mitscherlich (Gmel.).

BaO, VaO_3 in kaltem Wasser etwas löslich (Berz.).

SrO, VaO_3 ist löslicher als das Baryterdesalz (Berz.).

CaO, VaO_3 ist noch auflöslicher als das Strontiansalz (Berz.).

KO, NO_5 bereits früher angegeben.

NaO, NO_5 bereits früher angegeben.

LiO, NO_5 genau ebenso dargestellt, wie das Chlorlithium.

Aufgelöstes kohlensaures Lithon konnte auch in der Lösung von salpetersaurem Lithon nicht nachgewiesen werden. Die gesättigten Lösungen wurden in verschiedener Weise erhalten, der Salzgehalt wurde bald bestimmt durch Abdampfen in einem Luftstrom von vielleicht 140°, meist aber aus dem schwefelsauren Salze berechnet. Die Löslichkeitswerthe, welche ich für das wasserfreie Salz gefunden, sind folgende:

LiO, NO_5

	1 Gew.	1 Atom.
0° C.	2,12	1,45 —
0	2,02	1,38 (15)
20	1,33	0,91 —
20	1,32	0,90
20	1,31	0,90 (3)
40	0,59	0,40
40,5	0,60	0,41 —
70	0,51	0,35
100	0,44	0,30
110	0,39	0,27.

Digitized by Google

Von den vorstehenden gesättigten Lösungen wurde die durch (15) bezeichnete erhalten, indem eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung während 15 Stunden in schmelzendem Eise stand. Die drei durch — bezeichneten Lösungen waren erhalten, indem Wasser von constanter Temperatur auf die Krystalle einwirkte und zwar bei 0 und 40°,5 während 6, und bei 20° während 5 Stunden. Die durch (3) bezeichnete Lösung wurde erhalten, indem eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung während dreier Stunden bei dieser Temperatur lebhaft geschüttelt und überdiefs noch, um die hier in so hohem Grade auftretende Uebersättigung so viel als möglich zu entfernen, von Zeit zu Zeit mit einzelnen Krystallen versetzt wurde. Alle übrigen Lösungen wurden in gleicher Weise, aber nur während einer Stunde geschüttelt.

BaO, NO_5 bereits früher angegeben.

SrO, NO_5 bereits früher angegeben.

$CaO, NO_5 = 0{,}66$ (Gmel.)

AgO, NO_5 bereits früher angegeben.

PbO, NO_5 bereits früher angegeben.

HgO, NO_5 syrupdicke Lösung bei $-15°$. Ditten (Jahresbericht 1854.).

$KO, S_2O_5 = 19{,}65$ bei 16° und 1,88 bei 100°. Heeren (Gmel.).

$NaO, S_2O_5 = 2{,}72$ bei 16° und 1,51 bei 100°. Heeren (Gmel.)

$BaO, S_2O_5 = 12{,}13$ bei 8°, Gay-Lussac; 6,91 bei 18° Heeren und 2,01 bei 100° Heeren (Gmel.).

$SrO, S_2O_5 = 7{,}55$ bei 16° und 2,76 bei 100° Heeren (Gmel.)

$CaO, S_2O_5 = 3{,}71$ bei 19° und 1,45 bei 100° Heeren (Gmel.).

KO, ClO_5 bereits früher angegeben.

NaO, ClO_5 bereits früher angegeben.

LiO, ClO_5 ist ein äufserst leicht auflösliches Salz und zerfliefst an der Luft (Berz.).

BaO, ClO_5. Die Löslichkeitswerthe 0°, 20° und 40° er-

Digitized by Google

halten, indem Wasser von constanter Temperatur mit den Krystallen 4 volle Stunden in Berührung blieb; die drei andern durch einstündiges lebhaftes Schütteln. Der Salzgehalt aus dem schwefelsauren Salze berechnet. So wurden für das wasserfreie Salz folgende Löslichkeitswerthe gefunden:

	BaO, ClO_5	
	1 Gew.	1 Atom.
0° C.	4,38	6,67
20	2,70	4,11
40	1,92	2,92
60	1,29	1,97
80	1,02	1,54
100	0,79	1,20

SrO, ClO_5 zerfliefst an der Luft Chenevix (Gmel.).

CaO, ClO_5 zerfliefst an der Luft Chenevix (Gmel.).

$AgO, ClO_5 = 17$ kaltes und 3,8 heifses Wasser Chenevix (Gmel.).

PbO, ClO_5 ist leicht löslich in Wasser (Berz.)

$HgO, ClO_5 = 7$ kaltes Wasser (Berz.); zerfliefst an der Luft Braamcamp und Siqueira (Gmel.).

KO, BrO_5 bereits früher angegeben.

NaO, BrO_5 bereits früher angegeben.

LiO, BrO_5 zerfliefst rasch an freier Luft Rammelsberg (Gmel.) und ist sehr leicht auflöslich in Wasser (Berz.)

$BaO, BrO_5 = 267$ kaltes und 49 kochendes Wasser Rammelsberg (Gmel.).

$SrO, BrO_5 = 5{,}51$ kaltes Wasser Rammelsberg (Gmel.).

$CaO, BrO_5 = 1{,}82$ kaltes Wasser Rammelsberg (Gmel.).

AgO, BrO_5 löst sich nicht in Wasser Löwig, löst sich wenig in Wasser Rammelsberg (Gmel.).

$PbO, BrO_5 = 181$ kaltes Wasser Rammelsberg (Gmel.).

HgO, BrO_5 würde nach Rammelsberg (Gmel.) 1599 kaltes und 158 kochendes Wasser zur Lösung bedürfen und lägen demnach die Curven Ag, Pb und Hg nicht so, wie sie in der Colonne BrO_5 der Figur 4 gezeichnet sind und wie es die Ausfällungsmethode

Digitized by Google

$AgO, BrO_5 < PbO, BrO_5 < HgO, BrO_5$ anzeigte. Ich habe mich davon überzeugt, dafs bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen von Quecksilberchlorid und bromsaurem Kali, welche annähernd gleiche Atomenmengen von beiden Salzen enthalten, miteinander vermischt, durchaus keinen Niederschlag geben, selbst nicht nach längerem Stehen. Die gegenseitige auflösende Kraft der bei Vermischung dieser beiden Lösungen entstehenden Salzatome müfste demnach jedenfalls sehr grofs seyn, wenn beide Beobachtungen nebeneinander bestehen sollen. Allem Anscheine nach wiederholen sich überhaupt bei den chlor-, brom- und jodsauren Salzen dieser drei Metalloxyde genau dieselben Analogien, wie sie bei den Chlor-, Brom- und Jodmetallen hervortraten.

KO, JO_5; NaO, JO_5 und LiO, JO_5 bereits früher angegeben.

$BaO, JO_5 = 7349$ bei 13°,5 und 1659 bei 100° frühere eigene Beobachtung.

$SrO, JO_5 = 934$ bei 15° und 300 bei 100° Rammelsberg (Gmel.).

$AgO, JO_5 < PbO, JO_5 < HgO, JO_5$ (Ausfällungsmethode.)

AgO, JO_5 in Wasser unlöslich (Berz.)

PbO, JO_5 löst sich sehr wenig in Wasser Pleischl (Gmel.).

HgO, JO_5. Jodsaures Kali oder Natron fällen nicht die Quecksilberoxydsalze Pleischl, Rammelsberg (Gmel). Bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen von Quecksilberchlorid und jodsaurem Kali setzen, miteinander vermischt, nicht sogleich, aber innerhalb 24 Stunden einige Krystalle ab (eig. Beob.).

$KO, AsO_5 = 9{,}73$ bei 6° Thomson (Gmel.).

NaO, AsO_5 sehr leicht löslich (Gmel.).

LiO, SbO_5 aus LiCl durch KO, SbO_5 niedergeschlagen; es ist schwerlöslich, aber viel leichter löslich als das Natronsalz (Berz.).

Digitized by Google

Noch mögen hier einige Resultate der Ausfällungsmethode erwähnt werden, welche in der Abhandlung benutzt sind. $CaO, SO_3 < CaO, CrO_3$; ferner $SrO, SO_3 < SrO, CrO_3$ und $BaO, SO_3 < BaO, CrO_3$; die Atome der Barytsalze sind indefs nur sehr wenig verschieden.

Dafs $BaO, VaO_3 > BaO, SO_3$, ist ebenfalls anzunehmen (Jahresb. 1851 S. 350); dafs $BaO, SeO_3 > BaO, SO_3$ folgt aus einer Angabe von H. Rose (Pogg. Ann. Bd. 95, S. 432).

$AgO, CrO_3 < AgO, SO_3$ bedeutend verschieden.

$PbO, CrO_3 < PbO, SO_3$ wenig verschieden.

$AgO, JO_5 < AgJ$ wenig verschieden.

$AgO, BrO_5 > AgBr$ bedeutend verschieden.

$PbO, JO_5 < PbJ$ ziemlich verschieden.

$PbO, BrO_5 > PbBr$ bedeutend verschieden.

$PbO, BrO_5 > PbCl$ ziemlich verschieden, mit den angeführten Zahlenwerthen übereinstimmend.

$PbO, JO_5 < PbBr$ bedeutend verschieden,

PbJ und noch mehr $PbO, JO_5 < PbO, SO_3$.

PbO, JO_5 und PbO, CO_2 kein merklicher Unterschied.

Es folgen nun noch einige Angaben über die Löslichkeit solcher Salzatome, welche bisher noch nicht in Gruppen vereinigt werden konnten.

$NH_4Cl = 1{,}44$ bei 18°,75 Karsten (Gmel.).

$NH_4O, SO_3 = 1{,}3$ kaltes und 0,66 kochendes Wasser (Gmel.).

$NH_4O, NO_5 = 0{,}40$ bei 18°, noch löslicher bei höherer Temperatur Karsten (Gmel.).

$NH_4O, JO_5 = 74{,}3$ bei 15° und 13,32 bei 100° Rammelsberg (Gmel.).

$MgO = 1000$ kaltes Wasser Fyfe (Gmel.); das Minimum der vorliegenden Angaben; in warmem Wasser soll sie weniger löslich seyn, nach Fyfe 7200 kochendes Wasser.

$MgCl = 1{,}15$ kaltes und 0,82 heifses Wasser (Gmel.).

$MgO, CO_2 = 2130$ bei 15° (frühere eig. Beob.).

$MgO, SO_2 = 16$ kaltes und weit weniger kochendes Wasser (Berz.)

Digitized by Google

MgO, SO_3 bereits früher angegeben.
MgO, CrO_3 leicht in Wasser löslich Vauquelin (Gmel.).
MgO, SeO_3 löslich wie das Bittersalz (Berz.).
MgO, VaO_3 concentrirbar bis zur Syrupsconsistenz (Berz.).
MgO, NO_5 = 1,2 kaltes Wasser (Gmel.).
MgO, S_2O_5 = 1,78 bei 13° Heeren (Gmel.).
MgO, BrO_5 = 3,3 kaltes Wasser Rammelsberg (Gmel.).
MgO, JO_5 auflöslich (Gmel.).
ZnO = 400000 Bineau. A. a. O.
FeO = 54000 Bineau (*ibid*).
MnO, JO_5 = 400 Rammelsberg (Gmel.)
MnO, BrO_5 und MnO, ClO_5 nicht haltbar Rammelsberg (Gmel.).
CoO, JO_5 = 316 bei 15° und 192 bei 100° Rammelsberg (Gmel.) (Berz.).
CoO, BrO_5 = 5,2 kaltes Wasser Rammelsberg (Gmel.).
CoO, ClO_5 zerfliefslich Wächter (Berz.).
NiO, JO_5 = 257 bei 15° und 165 bei 100° Rammelsberg (Gmel.).
NiO, BrO_5 = 8,1 kaltes Wasser Rammelsberg (Gmel.).
NiO, ClO_5 zerfliefst (Berz.).
CuO, JO_5 = 652 bei 15° und 332 bei 100° Rammelsberg (Gmel).
CuO, BrO_5 sehr leicht löslich Rammelsberg (Berz.).
CuO, ClO_5 zerfliefslich Vauquelin (Gmel.).
ZnO, JO_5 = 257 bei 15° und 172 bei 100° Rammelsberg (Gmel.).
ZnO, BrO_5 = 2,7 kaltes Wasser Rammelsberg (Gmel.).
ZnO, ClO_5 löst sich in Wasser leicht und wird an der Luft feucht (Berz.).
CdO, JO_5 sehr wenig löslich Rammelsberg (Gmel.).
CdO, BrO_5 = 1,6 kaltes Wasser Rammelsberg (Gmel.).
CdO, ClO_5 zerfliefslich (Berz.).

Digitized by Google

IV. *Ueber die Modification der mittleren Eigenschaft; von P. Kremers.*

Wenn zwei verschiedene Körper sich miteinander vermischen und ein homogenes Ganze bilden, so sind die Intensitäten der physikalischen Eigenschaften dieser Gemische in der Regel modificirt, d. h. bei irgend einer gegebenen Temperatur bald gröfser, bald geringer, als sie sich aus den ursprünglichen Intensitäten der Mischtheile als Mittel berechnen würden. Insofern die Intensitäten der physikalischen Eigenschaften verschiedener Körper bei den wechselnden Temperaturen verschieden sind, kann auch die Modification der mittleren Eigenschaft bei ein und demselben Gemische mit der Temperatur oft wesentlich sich ändern. So z. B. wurden bereits früher [1]) einzelne Fälle hervorgehoben, wo in *einem* Theile des Temperaturintervalls von 0 bis 100° ein Salzatom *löslicher*, in dem *andern* Theile dagegen *weniger löslich* war, als die beiden Componenten, wo also auch nothwendiger Weise bei irgend einer diesem Intervall angehörigen Temperatur ein Uebergang beider entgegengesetzten Modificationen zu einander auftreten mufste, *ein Punkt, wo durchaus keine Modification der mittleren Eigenschaft vorhanden ist.* Dafs solche Punkte mit der Constitution der Salze innig verknüpft sind, wurde bereits damals hervorgehoben.

Die nachfolgende Untersuchung behandelt die Modificationen der mittlern Eigenschaft in einer von der gewöhnlichen etwas verschiedenen Weise nämlich an einer Reihe von Körpern, bei denen die Mittelglieder zwar theoretisch als aus den halbirten Endgliedern zusammengesetzt angesehen werden können, ohne dafs indefs solches bisher gelungen wäre; sie behandelt die Verbindungen einiger der bereits oft erwähnten merkwürdigen Triaden; sie vergleicht z. B. die Lage der Löslichkeitscurve eines Mittelgliedes

1) S. 37 u. f.

Digitized by Google

(m) mit der einer andern Curve (h), welche die Mitte zwischen den Löslichkeitscurven der beiden zugehörigen Endglieder hält. Die Zahlen der nachfolgenden Tabelle sind die Grösen $\frac{h-m}{h}$ und bezeichnen also die Modification der mittleren Eigenschaft bei den nebenstehenden Temperaturen [1]).

$h = K\left(\frac{Cl+J}{2}\right)$ $\quad$ $h = Na\left(\frac{Cl+J}{2}\right)$

$m = KBr$		$m = NaBr$	
0°	= − 0,15	0°	= − 0,02
20	= − 0,11	20	= + 0,06
40	= − 0,10	40	= + 0,06
60	= − 0,09	60	= + 0,14
80	= − 0,09	80	= + 0,11
100	= − 0,08	100	= + 0,10

$h = KO, \left(\frac{Cl+J}{2}\right)O_5$ $\quad$ $h = NaO, \left(\frac{Cl+J}{2}\right)O_5$

$m = KO, BrO_5$		$m = NaO, BrO_5$	
0°	= − 0,31	0°	= + 0,86
20	= − 0,10	20	= + 0,66
40	= 0,00	40	= + 0,59
60	= + 0,11	60	= + 0,53
80	= + 0,16	80	= + 0,49
100	= + 0,24	100	= + 0,47

1) Die Löslichkeitswerthe der Salzatome, welche den nachstehenden Rechnungen zu Grunde liegen, sind theilweise schon früher (Pogg. Ann. Bd. 97, S. 1) angeführt; es folgen daher hier nur solche, welche ich bisher noch nicht angegeben habe:

	KCl	NaCl	LiCl	KO, ClO_5
	1 Atom	1 Atom	1 Atom	1 Atom
0° C.	2,56	1,65	0,66	36,81
20	2,15	1,62	0,52	17,50
40	1,86	1,60	0,46	8,60
60	1,64	1,57	0,42	4,95
80	1,46	1,53	0,36	3,20
100	1,32	1,48	0,30	2,18

Digitized by Google

$h=\left(\frac{K+Li}{2}\right)Cl$ $m=NaCl$

0°	= − 0,02
20	= − 0,21
40	= − 0,38
60	= − 0,52
80	= − 0,68
100	= − 0,83

$h=\left(\frac{K+Li}{2}\right)O, NO_5$ $m=NaO, NO_5$

0°	= + 0,86
20	= + 0,53
40	= + 0,14
60	= 0,00
80	= − 0,20
100	= − 0,43

$h=\left(\frac{K+Li}{2}\right)O, SO_3$ $m=NaO, SO_3$

0°	= − 1,36
20	= + 0,13
40	= + 0,63
60	= + 0,55
80	= + 0,47
100	= + 0,39

$h=\left(\frac{K+Li}{2}\right)O, CO_2$ $m=NaO, CO_2$

0°	= + 0,69
20	= + 0,91
40	= + 0,96
60	= + 0,96
80	= + 0,95
100	= + 0,95

Dieser Zusammenstellung zufolge sind also Uebergangspunkte der entgegengesetzten Modificationen zu einander,

	KO, NO_5 1 Atom	NaO, NO_5 1 Atom	LiO, NO_5 1 Atom	KO, SO_3 1 Atom
0° C.	13,48	1,08	1,45	10,42
20	3,12	0,95	0,90	7,36
40	1,54	0,83	0,40	5,61
60	1,05	0,71	0,36	4,63
80	0,69	0,61	0,33	3,90
100	0,40	0,50	0,30	3,38

	NaO, SO_3 1 Atom	LiO, SO_3 1 Atom	KO, CO_2 1 Atom	NaO, CO_2 1 Atom
0° C.	14,10	1,54	0,82	7,47
20	3,90	1,59	0,73	2,05
40	1,36	1,66	0,65	1,06
60	1,44	1,73	0,58	1,08
80	1,52	1,80	0,51	1,09
100	1,60	1,87	0,46	1,10

1 Atom LiO, CO_2 bei allen Temperaturen = 47,45 angenommen. Diesem sowie den WVerthen für LiCl; LiO, NO_5 und LiO, SO_3 liegen die früher angegebenen eigenen Versuche zu Grunde. Die andern Beobachter wurden bereits früher (Pogg. Ann. Bd. 92, S. 501) genannt.

Digitized by Google

Temperaturen; bei welchen durchaus keine Modification eintritt, eine keineswegs seltene Erscheinung.

Neben der vorangehenden können noch einzelne andere Modificationen angeführt werden, die aber nicht wie jene durch ein mehr oder weniger grofses Temperaturintervall verfolgt sind. Eine dieser Modificationen ist die der räumlichen Verhältnisse. Die bereits früher [1]) veröffentlichten Resultate gestatten nur den einen Vergleich der mittleren räumlichen Verhältnisse gleich concentrirter Lösungen von KCl und KJ (h) mit dem intermediären Gliede KBr (m). Für die nebenstehende Menge gelöster Salzatome ist nun

$$\frac{h-m}{h} = 0{,}0013 \ (10)$$
$$= 0{,}0019 \ (20)$$
$$= 0{,}0022 \ (30)$$
$$= 0{,}0032 \ (40).$$

Die Modificationen wachsen also mit der Anzahl gelöster Salzatome; sie sind ferner bei der Versuchstemperatur 19°,5 C. nicht sehr bedeutend und könnte es daher wohl möglich seyn, auch Temperaturen ausfindig zu machen, bei welchen die Modification gänzlich fortfällt.

Eine andere Modification ist die der Siedepunkte. Die Werthe $\frac{h-m}{h}$, welche sich aus den früher [2]) mitgetheilten Siedepunkten ergeben, sind hiernächst zusammengestellt für die acht in obiger Tabelle angeführten Gemische. Der Kürze wegen werden hier nur die modificirten (m) Salzatome angeführt:

1) Pogg. Ann. Bd. 96, S. 62. Da die Interpolationswerthe für KCl und KBr bereits (Pogg. Ann. Bd. 98, S. 60) angegeben sind, so mögen hier noch die entsprechenden für KJ angeführt werden. Die Colonnen der nächstfolgenden Tabelle entsprechen denen der frühern Tabelle V.

A	B	C
KJ	10	104,64
	20	109,46
	30	114,26
	40	119,18

2) Pogg. Ann. Bd. 97, S. 1 und oben.

Digitized by Google

$KBr = 0{,}02$; $NaBr = 0{,}03$; $KO, BrO_5 = -0{,}005$;
$NaO, BrO_5 = 0{,}07$; $NaCl = 0{,}22$; $NaO_2, NO_5 = 0{,}17$;
$NaO, SO_3 = -0{,}01$; $NaO, CO_2 = 0{,}11$.

Ist ferner $h = \left(\frac{Ba+Ca}{2}\right) Cl$ und $m = SrCl$, so ist

$$\frac{h-m}{h} = 0{,}20$$

und ist $h = \left(\frac{Ba+Ca}{2}\right) O, NO_5$ und $m = SrO, NO_5$, so ist

$$\frac{h-m}{h} = 0{,}15.$$

Nur zwei der vorstehenden Werthe haben ein negatives Vorzeichen, sie sind beide auch so gering, dafs vielleicht nur geringe Aenderungen des Luftdrucks nöthig sind, damit hier die Modification des mittleren Siedepunktes gänzlich verschwinde.

Eine letzte hier zu behandelnde Modification ist die der *mittleren Atomgewichte*. Die relativen Atomgewichte der Körper kennt man bisher nur für die gewöhnliche Temperatur. Für diese Temperatur berechnen sich, genau wie in dem Vorangehenden, *auch* Modificationen, die zwar nicht bedeutend sind, aber doch, wenigstens bei einzelnen Triaden, die Gränzen der möglichen Fehlerquellen überschreiten.

Wenn man die in dem letzten Jahresberichte von Liebig und Kopp (1854) angeführten Atomgewichte zu Grunde legt, mit der einzigen Ausnahme, dafs dem Atom Sb das neuerdings [1]) von R. Schneider angegebene Gewicht 120,3 beigelegt wird, so sind die Modificationen $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ folgende:

$$h = \frac{K+Li}{2}; \quad m = Na; \quad \frac{h-m}{h} = -0{,}007$$

$$h = \frac{Ba+Ca}{2}; \quad m = Sr; \quad \frac{h-m}{h} = +0{,}010$$

$$h = \frac{Ag+Hg}{2}; \quad m = Pb; \quad \frac{h-m}{h} = +0{,}003$$

$$h = \frac{J+Cl}{2}; \quad m = Br; \quad \frac{h-m}{h} = +0{,}016$$

1) Pogg. Ann. Bd. 97, S. 484 und Bd. 98.

Digitized by Google

$$h = \frac{S+Se}{2}; \quad m = Cr; \quad \frac{h-m}{h} = +0{,}038$$

$$h = \frac{S+Te}{2}; \quad m = Se; \quad \frac{h-m}{h} = +0{,}017$$

$$h = \frac{Cr+Va}{2}; \quad m = Mo; \quad \frac{h-m}{h} = +0{,}035$$

$$h = \frac{P+Sb}{2}; \quad m = As; \quad \frac{h-m}{h} = +0{,}009$$

Wenn man annimmt, *dafs in einem hinreichend grofsen Temperaturintervall auch diese Modificationen durch einen Punkt, wo keine Modification eintritt, in die entgegengesetzten übergehen,* so sehe ich darin nur eine Analogie mit dem, was in Anbetracht der Modification der mittlern Löslichkeit bereits in dem kleinen Temperaturintervall von 0 bis 100° so klar ausgesprochen ist. Eine solche Annahme ist natürlich unzertrennlich von der andern, *dafs nämlich die relativen Atomgewichte der Körper bei verschiedenen Temperaturen verschieden sind.* Insofern das Verhältnifs der Atomgewichte, wie das aller anderen physikalischen Eigenschaften der Körper, durch die Intensitäten verschiedener gleichzeitig einwirkender Agentien bestimmt wird, insofern namentlich ein Wechsel der Temperatur in solche Verhältnisse so umgestaltend eingreift, kann jene Annahme wohl als zulässig erscheinen. Ob indefs schon ein Temperaturunterschied von 100°, wie er leicht zu erreichen ist, genügt, um Aenderungen im Verhältnisse der Atomgewichte und dadurch bedingte Aenderungen der Modification des mittlern Atomgewichts nachzuweisen, oder ob dazu weit grösere Unterschiede erforderlich sind, darüber mögen spätere Versuche entscheiden.

V. *Meteorsteinfall in Ostflandern.*

Am 7. Juni 1855 Abends 7¾ Uhr hat sich auf der Ebene bei St. Denis-Westrem, eine Lieue von Gent, ein Meteor-

Digitized by Google

steinfall zugetragen, über welchen Hr. Duprez im *Bulletin de l'acad. de Belgique T. XXII, pt. II, p.* 54 Bericht erstattet. Der Fall geschah bei ruhiger Luft und etwas bewölktem Himmel, ungefähr dreifsig Schritt von zwei Personen, einem Mann und einer Frau, die auf dem Felde arbeiteten. Dieselben gewahrten keine Lichterscheinung, vernahmen auch keine Detonation, sondern blofs ein Gerassel wie von einem Wagen. Der Stein, der zwei Fufs tief in den Boden eingedrungen war, war beim Herausholen noch heifs, und hatte ein bläuliches Ansehen und einen Schwefelgeruch. Die von Hrn. Duprez einige Tage nach dem Fall untersuchte Masse war offenbar nur ein Stück des ganzen Aërolithen, und wog 700,5 Grm. Sie war von unregelmäfsiger Gestalt, mehr oder weniger abgeplattet, und auf den Kanten abgerundet. Sie erwies sich bekleidet mit einer schwarzbraunen Rinde, ausgenommen auf der Seite, die offenbar Bruchfläche war. Nach Fortnahme dieser Rinde zeigte das Innere eine weifs graue Farbe, und es waren darin Metallkörner zu unterscheiden, die theils aus Eisen, theils aus einem silberweifsen Metall zu bestehen schienen. Im trockenen Zustande war die innere Substanz geruchlos, befeuchtet hauchte sie aber einen kalkigen Geruch aus. Die Masse war sehr poröse; in Wasser gelegt, absorbirte das Stück in wenig Minuten 15 Grm., wozu indefs eine Spalte in dem Stein auch etwas beigetragen haben mochte. Die innere Masse war überdiefs körnig und zerreiblich, die äufsere dagegen hart; beide wirkten auf die Magnetnadel. Das specifische Gewicht der Masse fand Hr. D. = 3,293 bei 14° C., gegen das des Wassers bei 4° C. gleich eins.

Staubige und weiche Massen sind schon mehrmals in Belgien herabgekommen; von einem festen Aërolithen ist diefs aber, nach Hrn. D.'s Angabe, der erste Fall.

Digitized by Google

VI. *Ueber das Tantal und seine Verbindungen mit Chlor und mit Brom; von H. Rose.*

Seit der Auffindung des Niobs habe ich mich anhaltend mit den Eigenschaften desselben beschäftigt. Es war aber bei dieser Arbeit nothwendig, die Verbindungen des Tantals zu berücksichtigen, mit welchen die des Niobs eine auffallende Aehnlichkeit haben.

Diese Untersuchungen gehören, besonders da die Säuren des Tantals und des Niobs so wenige Analogie mit anderen metallischen Säuren zeigen, zu den allerschwierigsten im ganzen Umfange der Chemie. Beide Metalle sind schwer im vollkommnen Zustande der Reinheit darzustellen, so dafs man darauf verzichten mufs, die verschiedenen Verbindungen aus den Metallen selbst zu erhalten. Die Oxyde beider Metalle gehören zu den schwächeren metallischen Säuren, namentlich, wenn sie auf nassem Wege wirken. Sie verbinden sich daher mit starken Basen in vielen Verhältnissen und diese Verbindungen können leicht zersetzt, und nicht immer leicht von derselben Zusammensetzung erhalten werden. Die Chlorverbindungen der Metalle sind vom festen Aggregatzustande, und schwer von den zu gleicher Zeit sich bildenden Acichloriden zu trennen, wodurch die genaue Bestimmung der Zusammensetzung derselben erschwert wird, was um so unangenehmer ist, da die Atomgewichte einfacher Körper am sichersten sonst aus den Chlorverbindungen hergeleitet werden können. Auch die Schwefelverbindungen beider Metalle sind schwer im reinsten Zustande und von einer bestimmten Zusammensetzung nach einfachen Verhältnissen zu erhalten, so dafs man sie noch weniger zur Feststellung der Atomgewichte dieser Metalle benutzen kann. Wegen dieser Umstände ist die richtige Zusammensetzung der Säuren des Tantals und des Niobs schwieriger richtig zu finden gewesen, als die der Kieselsäure und der Borsäure,

Digitized by Google

deren genaue Bestimmung den Chemikern bekanntlich viele Mühe gekostet hat, und über deren atomistische Zusammensetzung noch jetzt unter ihnen keine Uebereinstimmung herrscht.

Am meisten aber wurde diese Untersuchung erschwert durch das merkwürdige Verhalten des Niobs zwei Säuren von verschiedener Zusammensetzung zu bilden, die dessen ungeachtet so grofse Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften und Verbindungen zeigen, dafs sie sehr schwer von einander zu unterscheiden sind. Man kann die eine Säure in die andere auf keine Weise unmittelbar verwandeln; nur auf einem sehr mittelbaren Wege gelingt es; man mufs die Säuren gleichsam zu Metall reduciren, um die Umwandlung zu bewirken. Die Säuren, und die ihnen analogen Verbindungen des Metalls mit Chlor, Fluor und Schwefel verhalten sich in so vieler Hinsicht so vollkommen wie Oxydationsstufen zweier sehr ähnlicher aber verschiedener Metalle, dafs ich sie auch lange Zeit hindurch als solche angesehen habe. Dieses ihr so eigenthümliches Verhalten, von dem im ganzen Gebiete der Chemie nichts Aehnliches existirt, tritt bei manchen Gelegenheiten so scharf hervor, dafs nur ein sehr langes und anhaltendes Studium die vielen verwickelten Erscheinungen zu erklären vermochte, welche bei den Untersuchungen sich zeigten.

Diese grofsen Schwierigkeiten sind die Ursach, dafs es mir erst nach sehr langer Zeit möglich war, eine, wie ich glaube, richtige Darstellung von den Eigenschaften und Verbindungen des Niobs geben zu können. Aber auch nur dieses sein merkwürdiges Verhalten konnte mich bestimmen, so viel Zeit und Mühe einem Gegenstande zu opfern, der sonst wohl, schon wegen der Seltenheit der in der Natur vorkommenden Verbindungen, es kaum verdiente.

Bei dieser ganzen Untersuchung erfreute ich mich der thätigsten und unverdrossensten Hülfe des Hrn. Weber, ohne welche es mir nicht möglich gewesen wäre, die zahlreichen Untersuchungen zu vollenden, welche die Arbeit

Digitized by Google

erforderte. Die meisten der quantitativen Analysen rühren von ihm her; nur durch die Menge derselben war es oft möglich, den Gegenstand aufzuhellen. Die ganze Abhandlung kann daher wie eine uns beiden gemeinschaftliche angesehen werden. In der letzten Zeit bin ich bei diesen Versuchen auch von Hrn. Oesten sehr thätig unterstützt worden.

Da die Verbindungen des Tantals einfacher als die des Niobs sind, und die letzteren zum Theil nur dann erst verstanden werden können, wenn man jene richtig kennt, so werde ich zuerst von den Verbindungen des Tantals handeln.

Das Tantal ist bisjetzt in der Natur nur in seiner Verbindung mit Sauerstoff als Tantalsäure vorgekommen, und zwar mit Sicherheit nur in zwei Mineralien, dem *Tantalit* und dem *Yttrotantalit*.

Der *Tantalit* ist bisjetzt vorzüglich in Finnland gefunden worden, und zwar zuerst in Kimitto. Später hat ihn Nordenskiöld noch an mehreren anderen Orten in Finnland entdeckt, namentlich in Tamela.

Aufser in Finnland ist der Tantalit auch in Schweden gefunden worden und zwar in der Gegend von Fahlun bei Finbo und Broddbo, aber in weit geringerer Menge als in Finnland. Dieser Tantalit, von Berzelius untersucht, ist auch von unreinerer Beschaffenheit, als der finnländische.

Ob der Tantalit an anderen Orten im scandinavischen Gebirge vorkommt, wage ich nicht zu entscheiden, und kann es nicht aus eigener Erfahrung. Mehrere Chemiker, besonders Scheerer, welche sich mit der Untersuchung tantalitähnlicher Mineralien aus Norwegen beschäftigt haben, scheinen, wie dieselben auch meistentheils selbst angeben, nicht Tantalsäure, sondern eine Säure des Niobs daraus geschieden zu haben.

Mit Sicherheit ist der wahre Tantalit nur noch in Frankreich gefunden worden, und zwar zu Chanteloube bei Limoges. Damour, der denselben mit Genauigkeit untersucht

Digitized by Google

hat [1]), hat zugleich noch den Verdienst, ihn genau vom Columbit unterschieden zu haben, der in der Nähe, und zwar auch bei Chanteloube vorkommt. Bis jetzt ist der Tantalit mit Gewifsheit sonst noch nicht in der Nähe niobhaltiger Mineralien gefunden worden; jedoch hat auch Nordenskiöld der jüngere in Finnland im Kirchspiel Pojo Columbit entdeckt.

Das zweite Mineral, welches Tantalsäure enthält, ist das *Yttrotantalit*. Aber nur in dem Yttrotantalit von Ytterby in Schweden ist mit Sicherheit die Tantalsäure nachgewiesen worden.

Die verschiedenen Verbindungen des Tantals und das Metall selbst sind theils unmittelbar theils mittelbar aus Tantalsäure dargestellt worden, welche aus Tantaliten aus Finnland bereitet worden war. Ich verdanke die ganzen Mengen dieses seltenen Minerals der Güte des Hrn. Nordenskiöld und v. Meyendorf. Auch theilte mir Berzelius die Tantalsäure, und die tantalhaltigen Mineralien mit, welche er von seinen Untersuchungen noch übrig behalten hatte.

Die Bereitung der Tantalsäure geschah auf die Weise, dafs der sehr fein gepulverte und geschlemmte Tantalit im Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen wurde. Die geschmolzene Masse wurde mit kaltem Wasser behandelt, und die ungelöste ausgewaschene Tantalsäure mit dem dreifachen Gewichte eines Gemenges von kohlensaurem Natron und von Schwefel zusammengeschmolzen; worauf durch Wasser alles Zinn als Schwefelzinn von der Tantalsäure ausgezogen werden konnte, was nicht mit Sicherheit durch blofse Digestion der Tantalsäure mit Schwefelammonium geschieht. Die ungelöste, durch Schwefeleisen schwarz gefärbte Tantalsäure wurde nach dem Auswaschen mit Schwefelammonium haltigen Wasser, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt und gekocht, und dann vollkommen ausgewaschen.

Sehr häufig indessen wurde zu den Versuchen eine Tan-

1) *Annales des Mines*, 4. Reihe, Bd. 13, S. 337.

Digitized by Google

talsäure angewendet, welche durch Zersetzung des Tantalchlorids vermittelst Wassers erhalten worden war, welche aber in mancher Hinsicht verschieden sich verhält von der auf die beschriebene Weise dargestellten.

Von der Tantalsäure standen mir lange nicht so grofse Mengen zu Gebote wie von den Säuren des Niobs, weshalb die Untersuchungen über die Verbindungen des Tantals nicht die gewünschte Ausdehnung erhalten konnten. Ich war gezwungen, die Verbindungen nicht in grofsen Quantitäten darzustellen, und nach der Darstellung die Säure aus ihnen wieder auszuscheiden, um sie zur Bereitung anderer Verbindungen zu benutzen.

Metallisches Tantal.

Zu der Bereitung des metallischen Tantals wurde die Verbindung des Fluortantals mit Fluornatrium angewandt, deren später Erwähnung gethan werden soll. Drei Theile des Salzes wurden mit einem Theile Natrium in einem gufseisernen Tiegel geschichtet, derselbe gut bedeckt und erhitzt. Als es bis zur dunklen Rothgluth gekommen war, wurde er, als die Einwirkung des Natriums auf das Salz erfolgte, plötzlich stark glühend. Es wurde dann nur noch kurze Zeit mit der äufseren Erhitzung fortgefahren, und der Tiegel schnell erkaltet. Der Inhalt desselben war nun eine schwarze Masse, die mit einem Platinspatel herausgenommen, von den Wänden behutsam abgekratzt und nach und nach in kaltes Wasser gebracht wurde. Wegen des überflüssigen Natriums fand hierbei eine starke Wasserstoffgas-Entwickelung statt. Man mufs deshalb auch vorsichtig mit dem Eintragen der Masse ins Wasser seyn. Bringt man zu viel von derselben mit einem Male mit Wasser in Berührung, oder legt sogar den erkalteten Tiegel ins Wasser, so findet eine heftige Explosion statt.

Das Metall, das auf diese Weise dargestellt worden, ist indessen nicht rein. Erst weit später bei den letzten Darstellungen des metallischen Niobs aus den Fluorverbindungen desselben vermittelst Natriums wandte ich eine

Digitized by Google

dicke Decke von Chlorkalium an, wodurch ich das erzeugte Metall vor der Oxydation schützen konnte. Diese Vorsicht ist leider bei der Bereitung des Tantals nicht angewandt worden, und es enthielt daher nicht unbedeutende Mengen von saurem tantalsauren Alkali.

Das Tantal sondert sich als schwarzes Pulver in dem Wasser ab. Wäscht man es mit Wasser aus, so läuft dasselbe klar durchs Filtrum, so lange dasselbe noch Salz aufgelöst enthält. Später wird das Waschwasser trübe, und man mufs alsdann das Tantal mit Wasser auswaschen, zu welchem man etwas Alkohol hinzugefügt hat, und zwar so lange bis das Waschwasser beim Verdampfen keinen Rückstand zeigt.

Aufser dieser Methode, welche im Wesentlichen mit der von Berzelius übereinkommt [1]), wurde das Tantal vermittelst Natriums auch aus dem Tantalchlorid dargestellt. Beide wurden in einem eisernen Tiegel mit einander geschichtet und erhitzt. Da indessen bei der Erhitzung sich sehr viel Tantalchlorid verflüchtigt, so ist die Darstellung des metallischen Tantals auf diese Weise mit vielem Verluste verknüpft.

Das so dargestellte Tantal ist ein schwarzes Pulver. Es leitet die Elektricität sehr gut, obgleich es mit vielem saurem tantalsauren Natron verunreinigt war. Ich mache hierauf insofern besonders aufmerksam, weil Berzelius angiebt, dafs das von ihm dargestellte Tantal die Elektricität so schwach leite, dafs es ungewifs blieb, ob es sie überhaupt im Mindesten leite. An der Luft geglüht oxydirt es sich unter Feuererscheinung zu Tantalsäure aber schwerer als Niob. Von Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure und selbst von Königswasser wird es nicht angegriffen, selbst nicht durch längere Berührung und durch längeres Kochen, wie dieſs auch schon Berzelius bemerkt hat. Mit Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale erhitzt, wird es langsam und zum Theil unter Gasentwickelung gelöst; es bleibt aber auch nach längerem Erhitzen ein gräulicher

1) Pogg. Ann. Bd. 4, S. 10.

Digitized by Google

Rückstand hartnäckig ungelöst. Dampft man das Ganze ab und glüht den Rückstand, so entweicht viel Tantal als Fluorid; und es bleibt ein weifser Rückstand von Tantalsäure.

Hat man Tantal mit Fluorwasserstoffsäure übergossen und fügt dann Salpetersäure hinzu, so erfolgt bei Erhitzung eine schnelle Lösung unter Entwickelung von rothen Dämpfen. Dampft man die Lösung bis zur Trocknifs ab, und glüht den trocknen Rückstand, so verflüchtigt sich ein grofser Theil des Tantals als Tantalfluorid; es bleibt aber ein Rückstand von Tantalsäure.

Von verdünnter Schwefelsäure wird das metallische Tantal nicht angegriffen; auch nicht von concentrirter Säure, wenn man sie damit so lange erhitzt, dafs ein Theil der Schwefelsäure sich verflüchtigt. Durch längeres Schmelzen indessen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird das Tantal zu Tantalsäure oxydirt.

Das specifische Gewicht des metallischen Tantals wurde zu 10,078 gefunden. Als nach der Wägung unter Wasser und nach dem Trocknen dasselbe in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geglüht worden war, hatte das Metall eine gröfsere Dichtigkeit erhalten; sein specifisches Gewicht war nun 10,776. Wir werden indessen sehen, dafs diese Zahl nicht die ganz richtige seyn kann, da das dargestellte Metall nicht ganz rein war.

Berzelius fand, dafs als er das von ihm dargestellte metallische Tantal, welches in Wasserstoffgas geglüht worden war, durchs Erhitzen beim Zutritt der Luft in Tantalsäure verwandelte, es eine Gewichtszunahme von 17,0, von 15,24 und von 15,33 Proc. erhielt. Wenn man bedenkt, dafs das Metall, welches Berzelius aus dem Kaliumtantalfluorid vermittelst Kaliums bereitet hatte, wahrscheinlich wohl noch saures tantalsaures Kali enthalten konnte, das sich beim Glühen nicht verändert, und dafs daher die Zunahme an Gewicht kleiner, aber gewifs nicht gröfser ausfallen mufste, als bei einem vollkommen reinem Metall, so mufs es auffallend seyn, dafs er dessen ungeachtet in

Digitized by Google

der Tantalsäure einen kleineren Sauerstoffgehalt annimmt, als er aus jenen Versuchen sich ergiebt. Während nach ihm nur 11,55 Proc. Sauerstoff in der Tantalsäure enthalten sind, ergeben sich aus seinen eignen so eben angeführten Versuchen 14,53; 13,69 und 13,29 Proc. Er schreibt dieſs der Gegenwart von Kiesel in seinem Tantal zu und ist der Meinung, daſs je geringer die Gewichtszunahme des Tantals beim Glühen an der Luft gewesen sey, es desto reiner von Kiesel gewesen seyn muſste. Er sagt: »Ich konnte nicht hoffen, durch Verbrennen des auf die beschriebene Weise erhaltenen Tantals ein scharfes Resultat zu erhalten, da wegen Anwendung der Fluorwasserstoffsäure immer die Gegenwart des Kiesels zu vermuthen war, von dem schon einige Procente das Resultat bedeutend verändern« [1]). — Berzelius hat indessen die aus dem metallischen Tantal erhaltene Tantalsäure nicht auf Kieselsäure untersucht; wir werden aber weiter unten sehen, daſs das von ihm angenommene Atomgewicht des Tantals nicht das richtige seyn kann, und daſs die angewandte Fluorwasserstoffsäure und die Fluorverbindung reiner waren, als es Berzelius vermuthete.

Als 0,562 Grm. des metallischen Tantals beim Zutritt der Luft oxydirt wurden, nahmen dieselben nur um 0,072 Grm. an Gewicht zu. Obgleich das Metall mit lebhaftem Glanze verbrennt, so oxydirt es sich doch, wie schon oben bemerkt wurde, schwer und nur durch öfteres Umrühren mit einem Platindraht konnte eine ganz weiſse Säure erhalten werden. Da 100 Th. des Metalls nur um 12,81 Th. zugenommen hatten, so war die Gewichtszunahme eine noch geringere, als die, welche von Berzelius angeführt ward. Das angewandte Tantal war daher noch unreiner, als das, welches derselbe dargestellt hat. Zufällig indessen scheint das Resultat des Versuches das von Berzelius angenommene Atomgewicht des Tantals zu bestätigen, denn der Sauerstoff in der Tantalsäure würde demnach 11,36 Proc. betragen, während er nach Berzelius 11,55 Proc. aus-

1) Pogg. Ann. Bd. 4, S. 11.

Digitized by Google

macht. Nach dem von mir aufgestellten Atomgewichte aber enthält die Tantalsäure 18,86 Proc. Sauerstoff und die Zunahme, die das Metall durch Oxydation erlitten, entspricht 0,310 Grm. oder 55,16 Proc. wirklichem Metall, so dafs das aus der Fluorverbindung durch Natrium reducirte Tantal noch 44,84 Proc. fremde Bestandtheile, saures tantalsaures Natron, enthielt, durch Oxydation aus der Fluorverbindung während des Glühens und während des Erkaltens entstanden.

Diefs wird durch das Verhalten des Metalls gegen Chlorgas bestätigt. Ein anderer Theil desselben, 0,295 Grm., wurde in einer Kugelröhre der Einwirkung desselben unterworfen. Bei der gewöhnlichen Temperatur fand keine Einwirkung und nicht die geringste Erwärmung statt; beim gelinden Erwärmen aber erglühte das Metall und die Absorption des Chlorgases war eine plötzliche. Mit dem Darüberleiten des Chlorgases wurde so lange fortgefahren, bis noch Tantalchlorid abdestillirte. Es blieb eine beträchtliche Menge von tantalsaurem Natron zurück, 0,132 Grm., aus welcher Wasser Chlornatrium auflöste, und 0,114 Grm. saures tantalsaures Natron ungelöst zurückliefs. Es hatten sich also 0,018 Grm. Chlornatrium gebildet, die 0,009 Grm. Natron entsprechen; die Menge des tantalsauren Natrons im angewandten Tantalmetall betrug daher 0,123 Grm. und es war daher nur 0,172 Grm. wirkliches metallisches Tantal in 0,295 Grm. des unreinen Tantals enthalten, oder 58,34 Proc. — Berzelius hat das von ihm dargestellte metallische Tantal vermittelst Chlorgas nicht auf seine Reinheit geprüft; er würde aber auch einen bedeutenden Rückstand von saurem tantalsaurem Alkali erhalten haben. So unvollkommen wegen der geringen Mengen des angewandten Metalls und wegen der Verunreinigung desselben mit tantalsaurem Natron diese Versuche auch sind; so zeigen sie doch, dafs bei der Oxydation des Tantalmetalls durchs Glühen beim Zutritt der Luft, sich nur Tantalsäure und keine niedrigere Oxydationsstufe des Tantals bildet. Es ist diese Thatsache, wie wir später beim Niob sehen

Digitized by Google

werden, von einiger Wichtigkeit, und ich werde auf dieselbe wieder zurückkommen.

Man kann das Tantal auch aus der Tantalsäure reduciren, wenn man über bis zur Rothgluth erhitztes tantalsaures Natron Phosphordämpfe leitet. Das Salz wird dadurch ganz schwarz, und wenn man nach dem vollständigen Erkalten die schwarze Masse mit Wasser behandelt, so wird durch dasselbe phosphorsaures Natron aufgelöst. Aber die Menge desselben ist nicht sehr bedeutend, und der Sauerstoff in der erhaltenen Phosphorsäure entspricht lange nicht der Menge des erhaltenen schwarzen Pulvers, wenn man dasselbe für metallisches Tantal annimmt. Aber obgleich dasselbe viele Eigenschaften des metallischen Tantals hat, namentlich auch dunkelschwarz, doch nicht so tief schwarz wie das aus den Fluorverbindungen durch Natrium reducirte Metall aussieht, so ist es doch ein Nichtleiter der Elektricität, und enthält bei genauer Untersuchung, ungeachtet seiner dunkelschwarzen Farbe nur wenig Tantalmetall. Als 0,924 Grm. mit Chlorgas behandelt wurden, welches nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei Erwärmung darauf einwirkte, verflüchtigte sich nur wenig Tantalchlorid, und die Masse wurde weifs. Aus dem Rückstand löste Wasser 0,062 Grm. Chlornatrium auf, die sich auf Kosten von tantalsaurem Natron gebildet hatten, das dadurch in ein mehr saures Salz übergegangen war. Der ausgewaschene Rückstand, der aus diesem sauren Salze bestand, wog 0,830 Grm. Das Chlornatrium entspricht 0,033 Grm. Natron, so dafs in der angewandten Menge der Substanz nur höchstens 0,061 Grm. oder 6,6 Proc. metallisches Tantal enthalten seyn konnte. Uebrigens zeigte der ausgewaschene Rückstand mit Salpetersäure gekocht und die Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak geprüft, nur sehr geringe Spuren von Phosphorsäure.

Wenn man Tantalsäure oder Tantalchlorid bei erhöhter Temperatur mit Ammoniakgas behandelt, so erhält man nicht metallisches Tantal, sondern, wie ich später ausführlich erörtern werde, Stickstoffverbindungen.

Digitized by Google

Dafs Tantalchlorid durch Einwirkung von Chlorgas auf metallisches Tantal entsteht, ist so eben erwähnt worden. Ueber die Darstellung des Tantalchlorids durch Behandlung eines Gemenges von Tantalsäure und Kohle vermittelst Chlorgases bei erhöhter Temperatur habe ich früher umständlich berichtet und auch das Product ausführlich beschrieben [1]).

Um das Tantalchlorid im Zustand der gröfsten Reinheit zu erhalten, damit seine Zusammensetzung bestimmt werden konnte, wurde dasselbe in Glasröhren gesammelt, die an beiden Enden zugeschmolzen worden waren. Das Gemenge von Tantalsäure und Kohle wurde zu dem Ende in eine Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht, welche gegen das eine Ende an zwei Stellen so ausgezogen worden war, dafs an diesen vermittelst einer starken Lampenflamme das Glas zugeschmolzen werden konnte. Der Zwischenraum zwischen diesen beiden Stellen war dazu bestimmt, um das zur Untersuchung bestimmte Chlorid aufzunehmen. Nachdem mit der gröfsten Sorgfalt durch Glühen in einem Strome von trocknem Kohlensäuregas das Wasser, welches immer noch in dem Gemenge sich findet, ausgetrieben worden, liefs man das Ganze in dem Strome von Kohlensäuregas erkalten, darauf lange und anhaltend einen Strom von Chlorgas, der durch concentrirte Schwefelsäure und durch Chlorcalcium getrocknet wurde, bei gewöhnlicher Temperatur darüberleiten, und erst, wenn der ganze Apparat sich vollkommen mit Chlorgas angefüllt und alles Kohlensäuregas vollständig ausgetrieben worden war, wurde das Gemenge durch ein Kohlenfeuer zum Glühen gebracht, und durch Erhitzen das erzeugte Tantalchlorid an die Stelle getrieben, wo man es haben wollte. Das Ganze erkaltete in einem Strome von Chlorgas, und nach längerer Zeit wurde trockene atmosphärische Luft so lange durch den Apparat geleitet, bis jede Spur von Chlorgas durch dieselbe verdrängt worden war. Es

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 456.

Digitized by Google

wurde darauf an den beiden Stellen, wo die Glasröhre ausgezogen worden war, dieselbe zugeschmolzen, um das Tantalchlorid zu den verschiedenen Versuchen gut aufbewahren zu können.

Das Chlorid, besonders das, welches zu quantitativen Untersuchungen benutzt werden sollte, war aus einer Tantalsäure bereitet worden, welche zuvor so gut wie möglich von jeglicher Spur von Zinnoxyd und Wolframsäure befreit worden war, die sich immer in der Tantalsäure finden, wenn man dieselbe nur einer Digestion mit Schwefelammonium, nicht einer Schmelzung mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und von Schwefel, unterworfen hat. Enthielt die angewandte Säure auch nur die geringste Spur von Wolframsäure, so zeigt sich bei der Darstellung des Chlorids eine sehr kleine Menge von einem rothen Chlorid, das etwas flüchtiger als das Tantalchlorid ist, und durch gelindes Erhitzen annähernd davon getrennt werden kann. Das Zinnchlorid bildet sich früher, und erscheint, wenn es in gröfserer Menge sich erzeugt, als Tropfen.

Das erhaltene Tantalchlorid ist von rein gelber Farbe, und sieht nur bisweilen weifslich aus, wenn es etwas Aeichlorid enthält, und man bei seiner Erzeugung nicht jede Spur von atmosphärischer Luft entfernt hat. Die Gegenwart von diesem, und die vollständige Reinheit des Chlorids zeigt sich aber nur dann, wenn man letzteres in der Atmosphäre von Chlorgas von einer Stelle zur andern treibt. Es mufs sich dann vollständig verflüchtigen, ohne einen kleinen Rückstand von nicht flüchtiger Säure in einem blasigen Zustande zu hinterlassen.

Die Farbe des reinen Tantalchlorids, das mit aller Sorgfalt bereitet worden, ist etwas lichter, als die des Chlorids vom Niob. Es ist leicht schmelzbar, und schmilzt ungefähr bei einer Temperatur von 221° C. zu einer gelben Flüssigkeit, und sublimirt vollständig zu einem krystallinischen Sublimate. Es fängt übrigens schon vor dem Schmelzen an sich zu verflüchtigen, und zwar schon bei 144°.

Wird das Tantalchlorid mit concentrirter Schwefelsäure

Digitized by Google

übergossen, so entwickelt es ohne Wärmeentwickelung Chlorwasserstoffgas und es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Unterstützung einer sehr geringen Wärme zu einer nicht völlig klaren Flüssigkeit auf. Wird dieselbe gekocht, so trübt sie sich stark und gerinnt beim Erkalten zu einer weifsen opalisirenden Gallerte. Verdünnt man dieselbe mit Wasser, so löst das saure Wasser nur Spuren von Tantalsäure, und wird das Ganze gekocht, fast nichts von derselben auf.

Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, löst sich das Tantalchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zu einer trüben Flüssigkeit auf. Nach längerer Zeit gerinnt dieselbe zu einer opalisirenden ziemlich steifen Gallerte. Kaltes Wasser löst aus derselben nur Spuren von Tantalsäure auf, die auch nach dem Kochen aufgelöst bleiben. Tantalchlorid, kochend mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, löst sich nicht vollständig darin auf; es wird nach dem Erkalten keine Gallerte gebildet. Setzt man aber Wasser hinzu, so löst sich alles zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf, die durchs Kochen nicht stärker getrübt wird. Schwefelsäure bringt in derselben schon in gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit einen voluminösen Niederschlag hervor.

Erhitzt man Tantalchlorid mit einer Auflösung von Kalihydrat, so wird es zum Theil aufgelöst; aber eine Lösung von kohlensaurem Kali ist nicht im Stande, wenn sie mit Tantalchlorid behandelt wird, Tantalsäure aufzulösen, auch wenn sie damit gekocht wird.

Das Tantalchlorid giebt mit Chlorkalium und Chlornatrium keine Doppelverbindungen wie das Tantalfluorid mit den alkalischen Fluormetallen.

Das Tantalchlorid löst sich im wasserfreien Alkohol auf. In der alkoholischen Lösung wird die Tantalsäure durch Schwefelsäure nicht gefällt, auch nicht wenn sie aufgekocht wird. Die Fällung geschieht erst dann, wenn nach einem Zusatz von Wasser durchs Erhitzen der gröfste Theil des Alkohols verflüchtigt worden ist.

Wird die alkoholische Lösung des Tantalchlorids der

Digitized by Google

Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich bei 83° bis 85° der Alkohol, der viel Chlorwasserstoffsäure, die durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber zu fällen ist, aber keine Tantalsäure enthält. Es bleibt dann eine syrupartige Flüssigkeit zurück, die wohl gröfstentheils aus tantalsaurem Aethyloxyd besteht.

Löst man Tantalchlorid in concentrirter Schwefelsäure, setzt zur Lösung Wasser, aber in nicht zu grofser Menge hinzu, und bringt eine Stange von metallischem Zink hinein, so wird die Tantalsäure blau. Die blaue Farbe geht nie ins Braune über, aber die blaue Säure wird bald wieder weifs, wenn man auch das metallische Zink nicht entfernt. Auch wenn das Tantalchlorid in Chlorwasserstoffsäure gelöst ist, und man darauf etwas Wasser und dann metallisches Zink hinzufügt, so erhält man eine blaue Farbe, aber nicht beim Zusatz von vielem Wasser, und dann kann selbst hinzugefügte Schwefelsäure sie nicht, wenigstens nicht deutlich, hervorbringen.

Ich habe viele Versuche angestellt, die Zusammensetzung des Tantalchlorids so genau wie möglich zu bestimmen, um diese der Berechnung des Atomgewichts des Tantals zum Grunde zu legen. Von allen Verbindungen des Tantals habe ich das Chlorid für die passendste zu diesem Zwecke gehalten, weil die Bestimmung des Chlors mit Genauigkeit geschehen kann; obgleich, wie ich unten bemerken werde, die Analyse des Tantalchlorids nicht so scharfe Resultate giebt, wie die anderer flüchtiger Chloride.

Behufs der analytischen Untersuchung wurde zuerst die an beiden Seiten zugeschmolzene Glasröhre, welche das Tantalchlorid enthielt, gewogen, mit einer scharfen Feile darauf die eine der Spitzen abgeschnitten, und sie mit dem geöffneten Theile nach unten in ein passendes Gefäfs mit Wasser gebracht und in dieser Lage lange Zeit, mehrere Tage hindurch, erhalten. Auf diese Weise wurde das Chlorid höchst langsam durch Wasser zersetzt, indem zuerst die Dämpfe desselben sich in demselben löseten, wodurch es sehr allmählig in der Glasröhre in die Höhe stieg. Durchs

Digitized by Google

Neigen des Ganzen liefs man nach längerer Zeit Wasser mit dem Chloride in Berührung kommen. Wenn die Zersetzung vollständig geschehen war, wurde die Glasröhre von anhängender Tantalsäure gereinigt, und die trockne Glasröhre mit der abgebrochenen Spitze gewogen, wodurch sich das Gewicht des zersetzten Tantalchlorids ergab.

Das Tantalchlorid wird durch das Wasser vollständig in Chlorwasserstoffsäure und in Tantalsäure zersetzt, welche letztere in der zugleich erzeugten Chlorwasserstoffsäure sich nicht löst. Die abgeschiedene Säure indessen läfst sich nicht vollkommen durchs Filtrum von der verdünnten Chlorwasserstoffsäure trennen; sie geht gewöhnlich etwas opalisirend durchs Filtrum und ist durch Aussüfsen etwas schwer von aller Chlorwasserstoffsäure zu befreien. Fügt man indessen, wenn das Chlorid vermittelst vielen Wassers zersetzt worden ist, eine nur geringe Menge von Ammoniak hinzu, so scheidet sich die Tantalsäure vortrefflich schon in der Kälte in geronnenen Flocken aus, kann rein durchs Auswaschen erhalten werden, während der ganze Chlorgehalt des Chlorids in der filtrirten Flüssigkeit enthalten ist, in welcher er, nachdem sie durch Salpetersäure etwas angesäuert worden, durch salpetersaure Silberoxydlösung als Chlorsilber bestimmt werden kann.

Auf diese Weise wurden viele quantitative Analysen des Tantalchlorids angestellt, deren Resultate indessen nicht so genau übereinstimmen, wie diefs wohl nothwendig wäre, um aus ihnen das Atomgewicht des Metalls mit aller Schärfe zu berechnen. Mehrere Ursachen sind es, welche einer sehr grofsen Genauigkeit im Wege stehen. Flüchtige Chloride vom festen Aggregatzustande, besonders wenn sie von einer voluminösen Beschaffenheit sind und nicht leicht zu Krystallen anschiefsen, geben bei der Untersuchung ihrer Zusammensetzung nie so genaue Resultate wie flüchtige flüssige Chloride oder feste Chloride von einer deutlich krystallinischen Beschaffenheit. Sie enthalten, auch wenn bei ihrer Bereitung die gröfste Sorgfalt beobachtet worden ist, gewöhnlich eine sehr kleine Menge überschüssiges Chlor,

Digitized by Google

das von dem voluminösen Chloride absorbirt worden ist, und schwer durch langes Darüberleiten von trockner atmosphärischer Luft bei der gewöhnlichen Temperatur fortgenommen wird. Dadurch kann aber leicht, wenn das Chlorid nicht vollständig erkaltet war, das Tantal durch die Luft etwas oxydirt werden, wodurch Chlor verloren gehen kann. Deshalb haben mehrere Analysen einen zu geringen Chlorgehalt gegeben. Es ist ferner die Beschaffenheit der Tantalsäure überhaupt von der Art, dafs sie nach dem Glühen nicht mit der vollkommensten Genauigkeit ihrem Gewicht nach bestimmt werden kann. Der Tantalsäure ähnliche Oxyde verhalten sich eben so; und bei der Analyse des Titanchlorids und bei der Bestimmung des Atomgewichts des Titans durch dieselbe habe ich namentlich bei der Wägung der Titansäure etwas Aehnliches bemerkt, während bei den verschiedenen Versuchen, wie bei flüssigen Chloriden überhaupt, der Chlorgehalt übereinstimmend gefunden wurde [1]).

Die Resultate der verschiedenen Analysen des Tantalchlorids, welche zu sehr verschiedenen Zeiten ausgeführt worden sind, sind folgende:

Zahl der Versuche.	Gewicht des angewendeten Tantalchlorids in Grammen	Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers in Grammen	Mengen des berechneten Chlors und der erhaltenen Tantalsäure aus 100 Theilen des Chlorids.		Ueberschufs bei der Analyse von 100 Th. des Chlorids	Die dem erhaltenen Chlor aequivalente Menge von Sauerstoff
			Chlor	Tantalsäure		
I	1,909	3,915	50,71	60,50	11,21	11,44
II	1,456	2,834	48,14	61,35	9,49	10,86
III	0,681	1,335	48,46	61,52	9,98	10,93
IV	1,936	3,922	50,10	60,43	10,53	11,32
V	1,700	3,420	49,41	60,88	10,29	11,16
VI	1,114	2,208	49,01	60,77	9,78	11,06
VII	4,679	9,747	51,51	59,93	11,44	11,62
VIII	1,625	3,331	50,65	59,69	10,34	11,43
IX	2,911	5,932	50,39	60,01	10,40	11,37
X	1,421	2,969	51,65	60,31	11,96	11,65
XI	1,022	2,100	50,78	60,66	11,44	11,45
XII	2,253	4,501	49,36	61,38	10,74	11,12

1) Pogg. Ann. Bd. 15, S. 148.

Digitized by Google

Bei der Untersuchung von Verbindungen des Chlors mit solchen Metallen, deren Oxyde hinsichtlich ihrer Zusammensetzung noch nicht genau bekannt sind, kann man die Richtigkeit des gefundenen Resultats mit grofser Sicherheit beurtheilen. Hat man die Chlorverbindung vermittelst Wassers zersetzt, die erzeugte Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber verwandelt, und aus demselben die Menge des Chlors im angewandten Chlorid berechnet; hat man ferner das gebildete Oxyd des Metalls oder die metallische Säure ihrer Menge nach bestimmt, so giebt der Ueberschufs, den man erhält, die Menge des Sauerstoffs an, welche zur Oxydation des Metalls nothwendig war. Diese Sauerstoffmenge mufs genau ein Aequivalent von der gefundenen Chlormenge seyn.

Es wird hierbei nothwendig vorausgesetzt, dafs das durch Zersetzung des Wassers erzeugte Oxyd oder die metallische Säure dem angewandten Chlorid analog zusammengesetzt ist. Diefs ist wohl meistentheils der Fall; im entgegengesetzten Falle müfste sich entweder Wasserstoffgas entwickeln, wie diefs wirklich bei einigen wenigen Chloriden der Fall zu seyn scheint, oder Chlor, was bisher noch nicht bemerkt worden ist.

Nur wenn das durch Wasser zersetzte Chlorid etwas Oxyd desselben Metalls enthielt, oder auch statt eines reinen Chlorids ein Aci-Chlorid ist, so kann dieses nicht durch die erörterte Untersuchung gefunden werden. Ist diefs aber nicht der Fall, und jene Uebereinstimmung zwischen dem gefundenen Sauerstoffgehalte und dem aus dem Chlor berechneten findet nicht statt, so ist entweder ein Fehler bei der Analyse begangen worden, oder das angewandte Chlorid war von nicht reiner Beschaffenheit.

Betrachten wir von diesem Standpunkte aus die oben angeführten Resultate der Analysen des Tantalchlorids, so finden wir, aufser dafs sie mehr von einander abweichen, als es eigentlich bei Untersuchungen der Fall seyn darf, aus denen man das Atomgewicht eines einfachen Körpers ableiten will, dafs die Uebereinstimmung des Sauerstoff-

Digitized by Google

gehalts, der durch den Ueberschufs bei der Analyse gefunden, und der aus dem Chlorgehalt berechnet worden ist, nur bei wenigen stattfindet. Sehr vollkommen ist dieselbe bei dem elften und auch bei dem ersten Versuche, ziemlich bei dem siebenten und zehnten Versuch. Bei fast allen übrigen sehen wir, dafs der durch den Ueberschufs gefundene Sauerstoff kleiner ist, als der aus dem Chlorgehalte berechnete; nur beim zehnten Versuch ist jener um etwas gröfser als dieser. Es rührt diefs wohl davon her, dafs die Tantalsäure nicht mit eben so grofser Genauigkeit ihrem Gewichte nach bestimmt werden kann, als das Chlor.

Ich halte es daher nicht für zweckmäfsig, wenn aus den Resultaten sämmtlicher Analysen das Mittel gezogen würde, um aus ihm die Zusammensetzung des Tantalchlorids und der Tantalsäure zu bestimmen. Es scheint mir sicherer zu seyn, nur die Resultate der ersten und der elften Analyse, welche eine gute Uebereinstimmung zwischen der gefundenen und der aus dem Chlorgehalte berechneten Sauerstoffmenge zeigen, dieser Bestimmung zum Grunde zu legen.

Nach dem Mittel aus diesen beiden Analysen ist die Zusammensetzung des Tantalchlorids im Hundert:

Tantal	49,25
Chlor	50,75
	100,00

und die der Tantalsäure daher:

Tantal	81,14
Sauerstoff	18,86
	100,00.

Diese Bestimmung weicht sehr von der von Berzelius ab, nach welcher die Zusammensetzung der Tantalsäure im Hundert ist

Tantal	88,49
Sauerstoff	11,51
	100,00.

Digitized by Google

Berzelius hat die Zusammensetzung der Tantalsäure auf die Weise gefunden, dafs er Schwefeltantal durch Rösten in Tantalsäure verwandelte. Ich werde später bei der Zusammensetzung des Schwefeltantals umständlich die Gründe angeben, weshalb ich diese Bestimmung nicht für eine richtige halten kann. Während ich indessen nur hinsichtlich der Schlüsse, die Berzelius aus seinen Versuchen gezogen hat, von ihm abweiche, werde ich zeigen, dafs diese seine Versuche vollkommen mit den meinigen übereinstimmen.

Es fragt sich nun, welche atomistische Zusammensetzung man dem Tantalchlorid und der Tantalsäure geben mufs. Ich habe in der langen Zeit, dafs ich mich mit der Untersuchung der Verbindungen des Tantals und des Niobs beschäftigt habe, oft in dieser Hinsicht meine Ansichten gewechselt. Berzelius nimmt in der Tantalsäure drei Atome Sauerstoff an; er gründet diese Ansicht darauf, dafs in der tantalsauren Baryterde der Sauerstoff der Säure, wie er ihn in derselben annimmt, ungefähr dreimal so grofs ist, wie in der Baryterde, und dafs in einer niedrigeren Oxydationsstufe des Tantals, der tantalichten Säure, der Sauerstoffgehalt zu dem der Tantalsäure sich verhält wie 2 : 3. — Da indessen bei einer Annahme, dafs die Tantalsäure aus einem Atom Metall und drei Atomen Sauerstoff bestehe, das Atomgewicht des Tantals sehr hoch ausfallen würde, nämlich zu 2296,73, das sehr viel gröfser ist, als das anderer Metalle von hohem specifischen Gewicht, wie Gold und Platin, so nimmt er in der Tantalsäure ein Doppelatom des Metalls mit drei Atomen Sauerstoff verbunden an.

Nach der Ansicht von Berzelius würde die Tantalsäure hinsichtlich ihrer atomistischen Zusammensetzung in die Gruppe gebracht werden, zu welcher Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd, so wie auch Antimonoxyd und Wismuthoxyd gehören. Es ist nicht zu läugnen, dafs das Tantal einige Aehnlichkeit mit dem Aluminium zeigt; doch nicht in den Oxyden, da die Thonerde die Eigenschaften einer Base besitzt, die wir bei der Tantalsäure nicht

Digitized by Google

antreffen —, wohl aber mehr in den Chloriden. Auch das Wismuthoxyd, und selbst das Antimonoxyd, freilich weniger die arsenichte Säure, zeigen weit mehr die Eigenschaften einer Base als die Tantalsäure, die mehr in ihrem Verhalten der Kieselsäure und der Borsäure, gewissermafsen auch der Wolframsäure ähnlich ist, in welchen wir drei Atome Sauerstoff mit einem einfachen, und nicht mit einem Doppelatom des Radicals verbunden annehmen.

Ich habe aus diesen Gründen, und auch noch aus mehreren, die ich im Laufe dieser Abhandlungen angeben werde, lange der Tantalsäure die atomistische Zusammensetzung Ta + 3 O gegeben. Je mehr ich mich aber mit den Verbindungen derselben und mit denen des Tantals überhaupt beschäftigte, desto mehr neigte ich mich zu der Ansicht, dafs es zweckmäfsiger sey in ihr wie im Zinnoxyd und in der Titansäure zwei Atome Sauerstoff mit einem Atom des Metalls verbunden anzunehmen. Die Zusammensetzung der meisten Verbindungen erhält dadurch eine einfachere Erklärung. Ich bin mir wohl bewufst, dafs auch gegen diese Annahme Einwendungen gemacht werden können, und ich gebe daher dieselbe nur mit dem Vorbehalte, sie zu ändern, wenn die Zahl der Thatsachen sich vermehren würde, welche eine andere atomistische Zusammensetzung wahrscheinlicher machen würden.

Aufser durch die Zusammensetzung vieler Verbindungen wird diese Ansicht besonders durch die Thatsache wahrscheinlich gemacht, dafs die Tantalsäure in den Tantaliten gemeinschaftlich mit bedeutenden Mengen von Zinnoxyd verbunden vorkommt, welches offenbar die Tantalsäure theilweise ersetzt. Mit keiner Säure auch hat die Tantalsäure in ihren Eigenschaften mehr Aehnlichkeit als mit der Titansäure, und diese Aehnlichkeit hat viel dazu beigetragen, mich für eine Zusammensetzung zu entscheiden, welche der der Titansäure analog ist.

Es finden indessen zwischen den Verbindungen des Tantals und des Titans Verschiedenheiten statt, die ich nicht verschweigen will. Sie betreffen vorzüglich die Be-

Digitized by Google

schaffenheit des Chlorids. Das Chlorid des Tantals ist vom festen Aggregatzustande; das Titanchlorid und das ihm entsprechende Chlorid des Zinns sind flüssig. Man mufs diese Verschiedenheiten nicht zu gering anschlagen, aber ihre Bedeutung nicht überschätzen. Denn obwohl den meisten Oxyden, welche viele gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen, Chloride entsprechen, welche sich ebenfalls ähnlich sind, und namentlich denselben Aggregatzustand haben, so finden doch in dieser Hinsicht auch Ausnahmen statt. So ist es bekannt, dafs Antimon und Arsenik in ihren Oxyden sich ähnlich sind, aber durch letzteres gehört auch der Phosphor zu dieser Gruppe von einfachen Körpern, indem eine grofse Aehnlichkeit zwischen der Phosphor- und Arseniksäure stattfindet. Nun sind aber nur das Arsenik- und das Phosphorchlorid, $As Cl^3$ und $P Cl^3$, von flüssigem Aggregatzustande, das Antimonchlorid $Sb Cl^3$ ist fest; während von den höchsten Chlorverbindungen die des Phosphors, $P Cl^5$, fest und die des Antimons, $Sb Cl^5$, flüssig ist, und die des Arseniks nicht zu existiren scheint.

Nehmen wir nun in der Tantalsäure zwei Atome Sauerstoff, und in dem der Tantalsäure entsprechend zusammengesetzten Chlorid zwei Doppelatome Chlor an, verbunden mit einem Atom Metall, so wird dadurch nach dem ersten Versuch das Atomgewicht des Tantals 861,957, nach dem elften 858,568; das Mittel von beiden ist 860,26. Das Atomgewicht des Chlorids ist nach einem Mittel beider Versuche 1746,82.

Diese Ansicht von der atomistischen Zusammensetzung der Tantalsäure mufs indessen verändert werden, wenn eine Ansicht, welche Hofmann für die Zusammensetzung der Titansäure aufgestellt hat, sich bestätigen sollte [1]). Aus der Differenz der Siedepunkte des Titanchlorids und des Titanbromids schliefst er, dafs die Zusammensetzung der Titansäure nicht Ti+2O, sondern Ti+3O sey, auf eine ähnliche Weise wie Kopp früher die Ansicht von der Zusmmensetzung der Kieselsäure, wie sie Berzelius

1) Pogg. Ann. Bd. 97, S. 510.

Digitized by Google

angenommen hatte, durch die Differenz der Kochpunkte des Kieselchlorids und des Kieselbromids bestätigt hatte. Aber Kopp hat später darauf aufmerksam gemacht, dafs nicht immer die Differenz der Siedepunkte der Chlor- und Bromverbindungen bei der Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung mafsgebend seyn kann. Sie ist nicht immer dieselbe bei analogen Verbindungen, ebenso wenig, wiewohl manchmal, aber auch nicht immer eine gleiche Krystallform eine analoge chemische Zusammensetzung vorauszusetzen braucht. Nun ist aber gerade die Zusammensetzung Ti + 3O für die Titansäure aus mehreren Gründen unwahrscheinlich. Es ist daher nicht eher nöthig, die Zusammensetzung der Tantalsäure, wie ich sie festgestellt habe, zu ändern, ehe nicht noch andere wichtige Gründe die Ansicht von Hofmann über die Zusammensetzung der Titansäure bestätigt haben.

Nimmt man aber in der Tantalsäure 3 Atome Sauerstoff gegen 1 Atom des Metalls an, so ist das Atomgewicht des Tantals 1290,394. Es nähert sich dann dem des Wolframs, das 1150,78 ist, während die Tantalsäure in diesem Falle auch mit der Wolframsäure eine gleiche atomistische Zusammensetzung theilen würde.

Während ich mich mit diesen Untersuchungen beschäftigte, habe ich bisweilen Gründe zu haben geglaubt bei der Tantalsäure die Zusammensetzung 2Ta + 5O anzunehmen, da sie in einiger Hinsicht Aehnlichkeit mit der Antimonsäure hat. Aber mit dieser Ansicht stimmt die Zusammensetzung der tantalsauren Salze nicht überein. Indessen man wird nur dann mit einiger Gewifsheit über die Zusammensetzung der Tantalsäure urtheilen können, wenn man mit Sicherheit die richtige Zusammensetzung zweier Oxydationsstufen dieses Metalls kennt. Beim Tantal kennen wir das niedrigere Oxyd dieses Metalls nicht mit gleicher Sicherheit, wie bei dem ihm so ähnlichen Niob, aber bei diesem Metalle rechtfertigt die Zusammensetzung seiner beiden Oxydationsstufen die Zusammensetzung der Tantalsäure, wie sie von mir angenommen worden ist.

Digitized by Google

Tantalbromid.

Das Bromid des Tantals wird auf eine ähnliche Weise wie das Chlorid erhalten, indem nämlich Bromdampf über ein Gemenge von Tantalsäure und Kohle geleitet wird, das bis zur starken Rothgluth gebracht worden ist. Durch Kohlensäuregas war vorher erst die atmosphärische Luft entfernt worden. Das Bromid verflüchtigt sich auf ähnliche Weise wie das Chlorid, und ist demselben auch ähnlich. Es ist gelblich, doch nur wenn es vom überschüssigen Brom befreit worden, was schwieriger ist, als das Chlorid vom überschüssigen Chlor zu trennen. Durchs Darüberleiten von Kohlensäuregas bei gewöhnlicher Temperatur werden die braunen Stellen des Bromids nicht gelb, sondern nur erst dann, wenn es während dessen etwas erwärmt wird.

Das Bromid bildet bei der Zersetzung vermittelst Wassers eine Lösung von farbloser Bromwasserstoffsäure und ungelöste weifse Tantalsäure. Wenn es aber etwas freies Brom enthält, so ist die Flüssigkeit gelb, wird aber durchs Stehen an der Luft farblos.

Tantaljodid.

Auf ähnliche Weise, wie das Chlorid und Bromid des Tantals erzeugt wird, kann das Jodid nicht dargestellt werden. Der Joddampf streicht durch ein Gemenge von Tantalsäure und Kohle, ohne bei erhöhter Temperatur eine Zersetzung zu bewirken.

Auch durch Zusammenschmelzen von metallischem Tantal mit Jod gelang es mir nicht eine Verbindung zu erhalten. Das Jod sublimirte vom Metall, ohne sich mit demselben verbunden zu haben, und Alkohol konnte die letzten Spuren desselben vom unveränderten Metalle trennen.

Digitized by Google

V. *Zur Ozonfrage; von M. Baumert.*

Dafs das elektrolytische Ozon eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs ist, wurde bekanntlich experimental zuerst von Williamson nachgewiesen. Ich habe im LXXXIX. Bande dieser Annalen einige Versuche mitgetheilt, aus denen sich für diesen Körper die Formel HO_3 ableitet. Zur Feststellung dieser Formel diente einerseits die Eigenschaft des Ozons, Wasser beim Erwärmen auszuscheiden, andrerseits das Verhalten desselben gegen eine Auflösung von Jodkalium. Aus Letzterer macht der im Ozon mit den Elementen des Wassers verbundene Sauerstoff in ähnlicher Weise ein Aequivalent Jod frei, wie dieſs vom Chlor oder Brom bekannt ist. Da nun die Menge dieses ausgeschiedenen Jods nach der von Bunsen angegebenen maafsanalytischen Methode mit gröfster Schärfe sich ermitteln läfst, so bedurfte es nur noch einer Wägung des Ozons oder seiner Zersetzungsproducte, um dessen Zusammensetzung festzustellen.

Vor einigen Monaten hat Th. Andrews [1]) eine neue Untersuchung über diesen Gegenstand veröffentlicht. Er zieht aus derselben den Schluſs, daſs Ozon nichts anderes sey als allotropischer Sauerstoff. Damit würde nun auch die entgegenstehende Ansicht von der Natur dieses Körpers ihre experimentale Begründung gefunden haben und die Richtigkeit der von Williamson und mir erhaltenen Resultate wieder in Frage gestellt seyn. In wie weit Beides der Fall sey, dürfte sich am sichersten durch die nachstehende Beleuchtung der Methoden entscheiden, welche Andrews bei seinen Versuchen befolgt hat.

Wie Andrews mit einigen einleitenten Worten andeutet, ergaben seine früheren Ozonversuche constant eine gröfsere Gewichtszunahme des Jodkaliumapparats, als dem

1) *On the Constitution and Properties of Ozone; by Th. Andrews.* (Diese Annalen Bd. 98, S. 435.)

Digitized by Google

aus der chemischen Wirkung des Ozons abgeleiteten Gewichte entsprach. Das relative Verhältnifs dieses Gewichtsüberschusses war weder mit meinen früheren Resultaten im Einklang, noch erreichte er selbst hierin eine Uebereinstimmung. Mit Recht setzt er deshalb eine Fehlerquelle voraus, die sich bei der Einwirkung des Ozons auf die Jodkaliumlösung geltend gemacht habe.

Diese Fehlerquelle beruht, wie die Versuche von Andrews [1]) es unzweifelhaft darthun, auf einer gewissen Menge Kohlensäure, welche dem elektrolytischen Sauerstoffgase beigemengt war. Es fragt sich nur, ob diese Kohlensäure, wie Andrews voraussetzt, aus der zur Elektrolyse benutzten Flüssigkeit stammte, d. h. ob sie wirklich als absorbirte Kohlensäure in derselben vorhanden war, oder ob nicht ein anderer Entstehungsgrund für *seine* Experimente nachweisbar sey. Auf beide Fragen läfst sich mit Sicherheit Antwort geben.

Ich will zuerst mit Andrews annehmen, die Kohlensäure rühre lediglich aus der elektrolytischen Flüssigkeit, einer Auflösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure, her. Das Volumen dieser Flüssigkeit betrug bei meinen früheren Versuchen und bei den Dimensionen meines Apparats noch nicht 500 C. C. Es läfst sich nun mit Hülfe des Bunsen'schen Absorptions-Gesetzes [2]) das Maximum der Kohlensäure berechnen, das in einem gegebenen Volume Wasser von bekannter Temperatur und bei ermitteltem Queksilberdruck enthalten ist.

Wenn die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft ausgedrückt wird durch:

	Stickstoff	78,225
	Sauerstoff	20,745
Mittlerer Gehalt an	Wasserdampf	0,989
	Kohlensäure	0,041
		100,000

1) A. a. O. p. 4 und 5.

2) Ann. der Chemie und Pharmacie von Liebig und Wöhler; Bd. XCIII, S. 1 ff.

Digitized by Google

so enthält nach dem auf S. 4 der citirten Abhandlung gegebenen Ausdrucke $\frac{\alpha_1 h P v_1}{0{,}76(v_1+v_2+v_n)}$ ein CC. mit atmosphärischer Luft gesättigten Wassers bei 15° und 0,76^m Druck.

Stickstoff	0,011562 CC.
Sauerstoff	0,00620
Kohlensäure	0,000415

Nehme ich in runder Zahl das zur Elektrolyse verwendete Flüssigkeitsvolum = 500 CC. an, so würden demgemäfs diese 500 CC. bis 15° und 0,76^m Druck enthalten haben:

Kohlensäure 0,2075 CC. oder dem Gewichte nach
Kohlensäure 0,00041^{grm}.

Setzt man also voraus, dafs der Absorptionscoëfficient einer an Schwefelsäure und Chromsäure reichen Flüssigkeit an Gröfse den Coëfficienten des Wassers erreiche (was erklärlicherweise nicht der Fall ist), setzt man ferner voraus, dafs diese als Wasser angesprochene Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt war (was wiederum nicht der Fall gewesen seyn kann), und nimmt man endlich noch an, dafs auch die Kohlensäure der negativen Zelle, in der mindestens $\frac{7}{8}$ der Flüssigkeit sich befand, ebenfalls durch den Apparat getreten sey, — so würde, trotz aller dieser möglichst ungünstigen Prämissen, die Menge der in den Jodkaliumapparat gelangten Kohlensäure doch höchstens 0,00041^{grm} betragen haben. Wenn daher Andrews unter ähnlichen Umständen [1]) in Zeit weniger Minuten einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt in einer vorgeschlagenen Barytlösung sich bilden sah, so wird diese Kohlensäure-Menge einer andern Ursache zugeschrieben werden müssen, als der eben erörterten. Ueber diese Ursache läfst dann auch die Einrichtung des Apparats, den Andrews zur ersten Versuchsreihe benutzte, keinen Zweifel aufkommen. Bei diesem wird der Boden der positiven Zelle von einem Stück Blase d. h. von einer Substanz gebildet, die der zerstörenden Wirkung des Ozons nicht minder unterworfen

1) A. a. O. p. 4.

Digitized by Google

ist wie Kautschuk oder Kork. In der That, zersetzt man schwefelsäurehaltiges Wasser durch den elektrischen Strom und trifft das elektrolytische Sauerstoffgas weder in der Zersetzungszelle noch sonst auf seinem Wege durch den Apparat mit organischen Substanzen zusammen, so bleibt das vorgelegte Barytwasser ungetrübt, selbst wenn grofse Mengen der elektrolytischen Gase durch dasselbe hindurchgetreten sind. Wie leicht begreiflich, hängt das Gelingen des Versuchs aufser von der Reinheit der Materialien noch weiter davon ab, dafs die atmosphärische Luft vor dem Beginn des eigentlichen Experimentes erst vollständig durch die elektrolytischen Gase ausgetrieben wurde. Ich habe auf diese Weise 1500 CC. elektrolytischen Sauerstoffgases durch meinen Ozonapparat treten lassen, ohne dafs die vorgeschlagene Barytlösung sich im mindesten trübte. Isolirte ich dagegen die elektrolytischen Gase, wie diefs Andrews that, durch ein Stück Blase, so hatte sich unter sonst gleichen Umständen, wenn auch nicht in wenigen Minuten, doch am Schlusse des Versuchs ein deutlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt ausgeschieden.

Um nun diese Fehlerquelle unschädlich zu machen, setzt Andrews der Jodkaliumlösung etwas Salzsäure zu. Und hieraus erklärt sich das Resultat seiner sämmtlichen Versuche. Die hierauf bezügliche Stelle lautet wörtlich: *The solution of jodide of potassium employed in all the experiments had the same composition, although the quantity of ozone in some cases was three times greater than in others. It consisted of* 2 *grms of jodide of potassium dissolved in* $22\frac{1}{2}$ *grms of a weak solution of hydrochloric acid, containing* 2 *per cent of pure acid. As it is difficult, to procure jodide of potassium entirely free from jodate of potassa, I always prepared, at the commencement of each experiment, two similar solutions, of which one was introduced into D.* (bezeichnet den Jodkaliumapparat) *and the other preserved in a ground stoppered vial, till the experiment was finished. The amount of free jodine in both was determined at the same time, and the difference taken*

Digitized by Google

to represent the exact quantity of jodine due to the ozone reaction. The correction for the jodate of potassa in the original solution, when reduced, rarely represented more than 0,001 *grm. oxygen, but quantities of this magnitude must not be neglected in these experiments.*

Andrews hat aber hierbei übersehen, dafs eine mit Salzsäure versetzte Jodkaliumlösung zur Sauerstoffbestimmung im Ozon völlig unbrauchbar ist, weil dieselbe freie Jodwasserstoffsäure enthält, die nicht allein durch Ozon, sondern auch durch freien Sauerstoff zersetzt wird. Das quantitative Resultat dieser beiden neben einander verlaufenden Zersetzungsprocesse mufs folglich auch sehr verschieden seyn. Diese allen Berechnungen sich entziehende Differenz ist aber in Andrews Versuchen der wesentliche Factor, aus welchem er seine Zusammensetzung des Ozons ableitet.

Zur nähern Begründung dieser Thatsache dürften die nachfolgenden Versuche ausreichen. Wie es in der Natur der Sache liegt, sind von ihnen keine übereinstimmenden Zahlen zu erwarten. Dagegen werden sie genügen, um den eigentlichen Inhalt der ganzen Frage zur Entscheidung zu bringen.

Damit sich die Einwirkung des Ozons auf eine reine Jodkaliumlösung gesondert und doch gleichzeitig mit der Wirkung des Sauerstoffs auf eine salzsaure Jodkaliumlösung beobachten und quantitativ bestimmen lasse, verband ich den Ozonapparat mit drei zusammenhängenden Kugelapparaten. Die ersten beiden Kugelapparate enthielten eine Auflösung von reinem Jodkalium; sie waren unter sich und mit dem Ozonapparat durch sorgfältiges Ineinanderschleifen befestigt. Der dritte Kugelapparat wurde nach Andrews Methode gefüllt; er enthielt eine Auflösung von 2^{grm} Jodkalium in $22\frac{1}{2}^{grm}$ verdünnter reiner Salzsäure (entsprechend 2 Proc. Säure). Dieser Kugelapparat war der Letzte in der Reihenfolge und stand durch Kautschukröhren einerseits mit dem zweiten Kugelapparate, andrerseits mit einem Aspirator in Verbindung. Dieser diente dazu,

Digitized by Google

die Menge des durch den Apparat getretenen Sauerstoffgases zu messen. Gleichzeitig wurde eine gleiche Mischung, wie im dritten Kugelapparat, in einem verschlossenen Glascylinder bei Seite gestellt.

	Erster Versuch.	Zweiter Versuch.
1) Dauer des Versuchs	2 Stunden	3 Stunden 20 Min.
2) Volum des abgeflossenen Wassers	1075 CC.	2743 CC.
3) Jodmenge im ersten Kugelapparat, ausgeschieden durch Einwirkung des Ozons	0,0043 Grm.	0,0011 Grm.
4) Jodmenge im zweiten Kugelapparat, ausgeschieden durch Einwirkung des Ozons	0	0
5) Jodmenge im dritten Kugelapparat, ausgeschieden durch Einwirkung des Sauerstoffs	0,01200 Grm.	0,0128 Grm.
6) Jodmenge, ausgeschieden im verschlossenen Glascylinder	0,00085 Grm.	0,0018 Grm.
7) Rauminhalt des verschlossenen Glascylinders	32 CC.	32 CC.
8) Zusammensetzung der elektrolytischen Flüssigkeit	200 CC. Wasser 20 Grm. luftrockne Chromsäure 20 CC. concentrirte Schwefelsäure.	200 CC. Wasser 20 CC. concentrirte Schwefelsäure

Digitized by Google

Aus diesen Versuchen ergiebt sich:

1) dafs die Abscheidung des Jods im dritten Kugelapparat abhängig ist von der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch reines Sauerstoffgas, und
2) dafs die Menge des auf diesem Wege abgeschiedenen Jods bei weitem gröfser ist, als die Menge des Jods, welche durch Ozon in Freiheit gesetzt wird.

Da nun in Andrews Versuchen beide Zersetzungsprocesse gleichzeitig in ein und demselben Jodkaliumapparate vor sich gehen, so mufs begreiflicherweise die Quantität des ausgeschiedenen Jods das Resultat von beiden Zersetzungsvorgängen seyn. Wenn daher in seinen Untersuchungen die Gewichtszunahme des Jodkaliumapparats gleich gefunden wurde der Menge des Ozons, wie solche sich von dem ausgeschiedenen Jod herleitet, so folgt hieraus nicht, wie Andrews schliefst, dafs Ozon allotropischer Sauerstoff sey, sondern nur, dafs bei seinen Versuchen die vom Ozon freigemachte Jodmenge verschwindend klein war gegenüber der Jodmenge, welche der reine Sauerstoff ausgeschieden hatte. Der Effect, den Andrews dem Ozon zuschreibt, ist daher nur eine Wirkung des Sauerstoffs gewesen.

Hieraus erklären sich dann auch die weiteren Schlüsse, welche Andrews aus seinen Versuchen abgeleitet hat; es erklärt sich vor allem, weshalb ihm der Nachweis nicht gelingen konnte, dafs das Ozon beim Erwärmen Wasser ausscheidet. In letzterer Beziehung scheint mir die von ihm benutzte Gewichtsmethode, selbst bei gröfseren Mengen von Ozon, nicht empfehlenswerth.

Bonn, den 13. Juli 1856.

Digitized by Google

VI. *Bemerkungen über die Zusammensetzung des Vanadinit; von Adolf Kenngott in Wien.*

Rammelsberg hat die Krystallgestalten und die Zusammensetzung des Vanadinit von Windischkappel in Kärnthen untersucht und die Resultate der Untersuchung in dies. Annalen, Bd. XCVIII. S. 249 mitgetheilt. Er fand, dafs der Vanadinit isomorph mit Mimetesit, Pyromorphit und Apatit sey, und seine Zusammensetzung der Formel $PbCl + 3(3PbO.VO_3)$ entspreche. Hieraus folge, dafs die Salze der Vanadinsäure isomorph mit denen der Phosphorsäure und Arseniksäure seyen, obgleich die Zusammensetzung keine analoge sey. Somit liege hier wieder ein Fall von Isomorphie bei Körpern vor, welche ungleiche Constitution haben oder die Vanadinsäure enthalte ebenfalls 5 Atome Sauerstoff, eine Annahme, zu der man indefs nach dem, was Berzelius für die Sauerstoffmultiplen der Oxyde des Vanadins gefunden hat, durchaus nicht berechtigt sey.

Der Zweck der nachfolgenden Auseinandersetzung ist, zu zeigen, dafs in Folge der von Rammelsberg gegebenen Analyse, die vollkommenste Uebereinstimmung in der Formel und in der Gestalt hervorgeht, wenn das Resultat der Analyse anders gedeutet wird. Wir verdanken der sorgfältigen Analyse Rammelsberg's einen wichtigen Beleg der Gesetze der Isomorphie und nur der Umstand, dafs er das Resultat der Analyse mit einer vorausgesetzten Formel vereinbaren wollte, hinderte ihn die Uebereinstimmung des Vanadit mit Apatit, Pyromorphit und Mimetesit in der chemischen Formel zu finden.

Aus dem Vanadit wurden erhalten:

A.	
2,23	Chlor
76,70	Bleioxyd
17,41	Vanadinsäure VO_3
0,95	Phosphorsäure

Digitized by Google

2,23 Proc. Chlor verbinden sich mit 6,52 Blei zu Chlorblei; 6,52 Proc. Blei geben aber 7,02 Bleioxyd, so dafs das Mineral enthalten mufs

B.

2,23	Chlor
6,52	Blei
69,68	Bleioxyd
17,41	Vanadinsäure VO_3
0,95	Phosphorsäure
96,79.	

Die Analyse ergab also einen Verlust von 3,21 Proc., welchen Rammelsberg als verloren gegangene Vanadinsäure in Rechnung bringen zu können glaubte, wodurch sich als Bestandtheile des Vanadinit ergeben

C.

2,23	Chlor
6,52	Blei
69,68	Bleioxyd
20,62	Vanadinsäure VO_3
0,95	Phosphorsäure
100,00.	

Rammelsberg schrieb sich selbst einen Fehler zu, und um ihn als solchen fest zu halten, mufste er in weitere Fehler verfallen, wie die Berechnung zeigt. Er fand durch diese die Formel

$$(\dot{P}b\,Cl + 3\,\dot{P}b^3\,\ddot{\ddot{P}}) + 15\,(\dot{P}b\,Cl + 3\,\dot{P}b^3\,\ddot{\ddot{V}})$$

und auf Grund dieser als berechnete Bestandtheile:

D.

2,50	Chlor
7,31	Blei
70,87	Bleioxyd
18,37	Vanadinsäure
0,95	Phosphorsäure
100,00	

oder

Digitized by Google

E.

2,50	Chlor
78,74	Bleioxyd
18,37	Vanadinsäure
0,95	Phosphorsäure

Stellt man aber die wirklich gefundenen Mengen mit der Erklärung des Verlustes durch Vanadinsäure und die berechneten Mengen zusammen, so mufs es auffallen, dafs die Zahlen so wenig stimmen, und Rammelsberg selbst mufste diese Differenz auffallend finden, wenn er ohne eine bestimmte Ansicht die Zahlen beurtheilt hätte

Gefund.	Berechn.	Gefund.	Berechn.	
2,23	2,50	2,23	2,50	Chlor
		6,52	7,31	Blei
76,70	78,74	69,68	70,87	Bleioxyd
20,62	18,37	20,62	18,37	Vanadinsäure VO_3
0,95	0,95	0,95	0,95	Phosphorsäure.

Er selbst nahm den Verlust von 3,21 Proc. als Vanadinsäure an, berechnet dagegen aber nur 0,96 Proc. und verlegt in der Berechnung den Verlust wesentlich in den Bleigehalt. Welche Gründe konnten dazu bewegen, eine solche Berechnung mit der Analyse vereinbar zu finden?

Alle diese Differenzen, sowohl die der Berechnung und der Analyse als auch die der Formel und der Gestalt werden vermieden, wenn wir das Resultat der Analyse nicht mit einem Fehler belasten, der nicht wahrscheinlich ist, weil die Folgen daraus das Resultat der ganzen Analyse entstellen.

Wir haben durch Rammelsberg's sorgfältige Analyse das Resultat vor uns, dafs der Vanadinit von Windischkappel

2,23	Chlor
6,52	Blei
69,68	Bleioxyd
17,41	Vanadinsäure VO_3
0,95	Phosphorsäure
96,79	

Digitized by Google

enthält, und dafs ein Verlust von 3,21 Proc. vorliegt, welcher gewifs nichts mit der Menge des Bleies zu schaffen hat.

Da kein theoretisches Hindernifs vorliegt, neben den bekannten Verbindungen des Vanadins mit Sauerstoff auch eine Verbindung anzunehmen, welche der Formel VO_5 entspricht, und diese Verbindung, gleichfalls eine Vanadinsäure, in dem Minerale enthalten seyn kann, anstatt der Vanadinsäure VO_3, welche die Zerlegung des Minerals erzeugte, so mufste die Analyse zunächst einen Verlust ergeben. Es entsprechen nun

17,41 Proc. Vanadinsäure VO_3
20,31 Proc. Vanadinsäure VO_5

und wenn wir diese 20,31 Proc. in der Analyse anstatt der 17,41 setzen, so enthält der Vanadinit

2,23	Chlor
6,52	Blei
69,68	Bleioxyd
20,31	Vanadinsäure VO_5
0,95	Phosphorsäure
99,69	

und der Verlust von 0,31 Proc. liegt innerhalb der Gränzen einer jeden guten Analyse, so dafs wir ihn gar nicht weiter zu berücksichtigen haben, weil er sich ohnehin in der Berechnung anzeigt.

Man kann es gewifs nicht einen blofsen Zufall nennen, dafs Rammelsberg's muthmafslicher Verlust an Vanadinsäure VO_3, bestehend in 3,21 Proc., mit der Sauerstoffmenge zusammenfällt, welche für die Vanadinsäure VO_5 nöthig ist. Auch die nachfolgende Berechnung wird zeigen, dafs die Formel mit der Isomorphie Hand in Hand geht.

Ich habe schon früher gezeigt, dafs man in den Mineralien Apatit, Pyromorphit, Mimetesit, für welche die Formel

$$R \left\{ \begin{matrix} Cl \\ F \end{matrix} \right. + 3\dot{R}^3 \left\{ \begin{matrix} \ddot{P} \\ \ddot{A}s \end{matrix} \right.$$

meist zu gelten pflegt, annehmen könne, dafs Chlor oder

Digitized by Google



Fluor den Sauerstoff vertreten, und dafs, wenn man sie nicht in die Formel aufnimmt, sondern dafür die entsprechende Menge Sauerstoff setzt, die allgemeine Formel

$$10RO . 3RO_5$$

wird, somit diese Salze das Sauerstoffverhältnifs 10 : 15 oder 2 : 3 haben. Liegt es daran, die Anwesenheit von Chlor oder Fluor in der Formel auch auszudrücken, so kann man sie

$$10RO, Cl . 3RO_5 \text{ oder } 10RO, F . 3RO_5$$
$$\text{oder } 10RO, Cl, F . 3RO_5$$

schreiben.

Wollte man es als allgemein bestätigt ansehen, dafs Chlor und Fluor, allein oder zusammen stets ein Aequivalent RCl oder RF oder RCl, F gegen 9 Aequivalente RO ausmachen, so wird dadurch die obige Formel gegeben, ohne dafs man jedoch die Formel $10RO . 3RO_5$ und ihre Analoga als allgemeinere in Abrede stellen kann. Jedenfalls ist sie der kürzeste Ausdruck der Zusammensetzung und eine richtige Analyse mufs ihr vollkommen entsprechen.

Nachdem wir den Verlust als Sauerstoff gedeutet haben, so ergiebt, wenn wir der Berechnung wegen das Chlorblei als Bleioxyd nehmen, die Analyse des Vanadinit als zur Berechnung nöthige Zahlen

76,70 Bleioxyd
20,31 Vanadinsäure VO_5
0,95 Phosphorsäure

weil, wie Rammelsberg angab, 7,02 PbO anstatt 8,75 PbCl zu setzen sind. Aus diesen Zahlen folgen als Aequivalentzahlen

$$6{,}867\ PbO \quad 1{,}880\ VO_5 \quad 0{,}134\ PO_5$$

oder wenn wir die Phosphorsäure zur Vanadinsäure hinzuthun

$$6{,}867\ PbO \quad 2{,}014\ VO_5 \text{ oder}$$
$$10 \quad : 2{,}933 \text{ oder}$$
$$10{,}229 \quad : 3$$

Digitized by Google

Hieraus folgt mit genügender Schärfe die einfachste Formel des Vanadinits

$$10PbO.3VO_5$$

oder, wenn wir das Chlor als theilweisen Stellvertreter des Sauerstoffs in der Formel ausdrücken, die Formel

$$10PbO, Cl.3VO_5.$$

Die Menge der Phosphorsäure ist zu gering, um sie in der Formel anzugeben.

Will man die Bestandtheile aus der Formel berechnen, so müssen wir das Verhältnifs berücksichtigen, in welchem die vicarirenden Bestandtheile stehend durch die Analyse gegeben sind. Die Phosphorsäure steht zur Vanadinsäure in dem Verkältnifs = 1 : 14 und das Chlorblei (respective das dafür berechnete Bleioxyd 7,02) zu dem Bleioxyd 69,68 in dem Verhältnifs 1 : 10 und für diese Verhältnisse ergiebt die Berechnung auf 100 Theile nachfolgende Zahlen, welche mit denen der Analyse zur Vergleichung zusammengestellt sind:

Berechnet.	Gefunden.	
2,21	2,23	Chlor
6,46	6,52	Blei
69,54	69,68	Bleioxyd
20,82	20,31	Vanadinsäure VO_5
0,97	0,95	Phosphorsäure
100,00	99,69	

oder

2,21	2,23	Chlor
76,50	76,70	Bleioxyd
20,82	20,31	Vanadinsäure
0,97	0,95	Phosphorsäure

Hätte man sich an die Formel $PbCl + 3(3PbO.VO_5)$ halten wollen, und das Verhältnifs $PbCl : PbO$ wie 1 : 9 genommen, wie man es als allgemein geltendes wissen will, so ergiebt die Berechnung eine etwas gröfsere Differenz gegen die gefundenen Bestandtheile

Digitized by Google

2,42	2,23	Chlor
7,09	6,52	Blei
68,73	69,68	Bleioxyd
20,79	20,31	Vanadinsäure VO_5
0,97	0,95	Phosphorsäure
100,00	99,69	

wie es auch seyn mufs, weil der Chlorgehalt der Analyse gegen das Oxyd mehr abweicht, woran vielleicht auch die Bestimmung so kleiner Mengen ihren Theil haben mag.

Wir ersehen also aus der ganzen Darstellung, dafs uns die von Rammelsberg gelieferte Analyse den Beweis liefert, dafs die Isomorphie des Vanadinit mit Apatit, Mimetesit, Pyromorphit nicht im Widerspruche mit der chemischen Formel steht, und dafs man die Hebung des Widerspruches durch die Annahme einer Vanadinsäure $= VO_5$ bewirkt sieht, welche sich directe aus der Analyse ergiebt. Für die genannten in der Krystallisation übereinstimmenden Minerale, welche Verbindungen der Phosphor-, Arsenik- oder Vanadinsäure mit Kalkerde oder Bleioxyd darstellen, gilt das Sauerstoffverhältnifs 2 : 3 in den Basen und Säuren, wenn man das Fluor oder Chlor gegen Sauerstoff verrechnet. Wer diefs nicht will und die allgemeinere Formel weniger annehmbar findet, wird die gleiche Uebereinstimmung in den besonderen Formeln finden, unter der Annahme, dafs es eine Vanadinsäure VO_5 gebe.

Diese Annahme steht mit den bis jetzt bekannten Verbindungen des Vanadin nicht in Widerspruch, weil dabei das Aequivalent des Vanadin nicht geändert wird; etwas anderes wäre es, wenn wir die Vanadinsäure VO_3 so hätten umschreiben wollen, dafs bei gleicher Sauerstoffmenge eine andere Formel erzielt werden sollte. Vom Vanadin sind bis jetzt die Verbindungen VO_1, VO_2 und VO_3 bekannt, wodurch die Verbindung VO_5 nicht ausgeschlossen wird.

Digitized by Google

IX. *Eine neue Form des Galvanometers; von Dr. Mohr in Coblenz.*

Dasjenige Galvanometer ist unstreitig das vollkommenste, welches aus einer gegebenen Drahtlänge die gröfste Anzahl von Umwindungen, möglichst nahe an der gleich langen Nadel, und sämmtlich parallel mit der Richtung der Nadel im Zustand der Ruhe oder normal auf den Zustand der gröfsten Ablenkung zuläfst. Diesen Bedingungen entsprechen die gewöhnlichen Galvanometer, wo der Draht über parallelepipedische Rahmen gewickelt ist, nicht entfernt. Sobald die Nadel abgelenkt wird tritt ihre Spitze weit von den Windungen weg, oder kommt gar aus dem Rahmen heraus. Wollte man den Rahmen so breit machen, dafs die Nadel in ihrer gröfsten Ablenkung nicht herausträte, so würde man durch eine übermäfsige Drahtlänge einen bedeutenden Leitungswiderstand erzeugen. Die einzige Ausnahme von diesem gewöhnlichen System machte die vor vielen Jahren von Nervander angegebene Form, wo der Draht über eine flache und runde Dose gewickelt war. Es war jedoch unmöglich mehr als eine Drahtlage zu geben, weil die Windungen von den runden Bogen der Dose unvermeidlich abfielen.

Mein Galvanometer ist eine Vervollkommnung der Nervander'schen Construction, indem durch Anbringung von Schildzapfen wie an der Kanone, und darauf befestigten Schutzbrettchen beliebige Mengen Draht mit vollkommner Festigkeit der Lage aufgewickelt werden können. Der Raum für die Bewegung der Nadel ist mathematisch nur so grofs als er eben seyn mufs, nämlich ein flacher cylindrischer Raum, nach beiden Dimensionen etwas gröfser als die Nadel, damit sie nicht anstreife. Der Rahmen, worauf der, mit Guttapercha in Chloroform gelöst, getränkte Draht gewunden wird, ist auf Taf. I Fig. 14 im Querschnitt, in Fig. 15 von oben angesehen dargestellt. Man läfst zunächst eine

Digitized by Google

flache Dose aus hartem Holze drehen, auf welche ein einpassender Deckel mit dem Ausschnitt für das Einsetzen der Nadel und mit den Schutzbrettchen gegen das Abgleiten der Drähte paſst. In Fig. 14 ist dieser Deckel sammt der Form des Ansatzes, worauf er sitzt, zu ersehen. Fig. 16 zeigt den ganzen Rahmen in perspectivischer Ansicht. Auf den einander gegenüber sitzenden Schildzapfen sind quadratische Brettchen parallel mit einander befestigt. Den Draht wickelt man am besten auf, während der Rahmen auf einer Drehbank aufgespannt ist, und um die Axe der Schildzapfen läuft. Man bohrt zunächst ein kleines Loch neben einem dieser Zapfen durch das Schutzbrett und führt den Draht hindurch. Jetzt setzt man die Drehbank in Bewegung und wickelt den Draht in dicht geschlossenen Ringen um diese cylindrischen Zapfen bis an die Dose, dann wieder zurück, und so immerfort hin und her. Es laufen nun bald die Gewinde über die flachen Böden der Dose, können aber niemals abfallen, weil der tiefere Raum vollkommen mit Drahtgewinden gefüllt ist. Endlich rückt man bis zur Mitte der Dose und den alldort angebrachten Schutzbrettern vor, und giebt noch so viele Lagen darüber, als die Hälfte des disponibeln Drahtes oder die Höhe der Schutzbrettchen erlaubt. Man hört in der Mitte mit der letzten Lage auf und befestigt das freie Ende des Drahtes vorläufig, damit es sich nicht loswickele. Man wendet nun den Rahmen auf der Drehbank um, und wickelt die zweite Hälfte ganz genau wie die erste, indem man das Ende des Drahtes durch das Schutzbrett nahe am Schildzapfen durchführt. Man giebt natürlich beiden Seiten eine gleiche Stärke. Zuletzt verbindet man an der untern Seite der Galvanometerdose die beiden freien Enden der Drahthälften durch Löthen oder eine Schraubenklammer. Die äuſseren Conturen der Drahtlagen nehmen die in Fig. 14 und 15 durch punktirte Linien angedeutete Form an. Von der Seite angesehen erscheinen die Drahtlagen an den Schutzbrettern dicker, von oben angesehen an der Mitte der Dose dicker zu seyn. Es kommt diefs von dem in der

Digitized by Google

Mitte der Windungen eingeschlossenen cylinderförmigen leeren Raum her.

Um die Wirkung dieser Methode auf Vermehrung der Anzahl der Windungen practisch zu prüfen, wickelte ich ein gewöhnliches über quadratischen Rahmen zwischen Schutzbrettern gewickeltes Galvanometer auf. Der Draht wog 478,7 Grm. und war 503,34 Meter lang. Er hatte auf dem Galvanometer 2278 Windungen dargestellt. Von diesen Windungen mafsen die inneren kleinsten 0,170 Meter, die äufseren gröfsten 0,272 Meter, also mittlere Länge 0,221 Met. Bei der neuen Bewickelung mafsen die äufseren Ringe so viel wie früher, die inneren auf dem runden 7^{mm} dicken Zapfen befindlichen nur 0,022 Meter, während sie früher 0,170 Meter, also nahe 8 Mal so lang waren. Man kann hieraus schon auf eine nothwendige Vermehrung der Windungen schliefsen. Nun wurde derselbe Draht nach der neuen Methode gewickelt, und zwar für dieselben Nadeln, mit demselben Spielraum wie im alten Galvanometer, und es wurden 3520 Windungen hervorgebracht, also netto 1242 Windungen gewonnen, abgesehen davon, dafs sie der Nadel in jeder Lage viel näher waren, nämlich nur um die Holzdicke der Dosenwand entfernt. Die erhöhte Empfindlichkeit des neuen Galvanometers bei gleichem Leitungswiderstande beruht also auf den zwei Factoren der vermehrten Anzahl und der Annäherung der Drahtwindungen gegen die Nadel. Die Vermehrung der Windungen mit demselben Drahte verspricht schon einen um $\frac{100 \cdot 1242}{2278}$ oder 55 Proc. höheren Effect. Ganz wesentlich ist aber noch der Umstand, dafs die Hauptmasse der Drahtwindungen über und vor der Spitze der Nadel ist, wo sie also auf die Drehung der Nadel mit dem gröfsten Hebelsarm der Nadel selbst wirket. Wahrscheinlich würde man einen noch höheren Effect erzielen, wenn man das Galvanometer in der Mitte auf eine ziemliche Breite unbewickelt liefse, wodurch man die ganze Drahtmasse über und vor die Enden der Nadel brächte.

Digitized by Google

Eine noch etwas mehr symmetrische Form eines nach demselben Princip dargestellten Galvanometers, welches ich jedoch noch nicht ausgeführt habe, ist in Fig. 17 Taf. I im senkrechten Querschnitt dargestellt. Die innere Nadel oder Nadeln bewegen sich in einem kugelförmigen Raum. Die beiden Halbkugeln sammt ihren Schildzapfen sind auf der Drehbank aus hartem Holze dargestellt. Die Zapfen können durchbohrt seyn, in welchem Falle man die Nadel in ihrer gröfsten Ablenkung als einen runden Fleck von aufsen sehen kann, wenn man auf die entgegengesetzte Seite eine weifse beleuchtete Fläche aufstellt.

Die inneren Nadeln von ungerader Zahl nehmen nach dem Durchschnitt der Kugelfläche nach beiden Seiten ab; eine einzige äufsere Nadel von stärkeren Dimensionen astasirt sämmtliche innere Nadeln beinahe. Etwas Restkraft lasse ich gerne dem Nadelsystem, weil die beinahe vollkommen astatischen Systeme die von Dubois entwickelten Capricen und eine wahrhaft krankhafte Empfindlichkeit zeigen. Auch könnte man die inneren Nadeln durch eine kreisrunde flache Stahlscheibe ersetzen, welche der Quere nach magnetisirt würde. Die Aufwickelung der Drähte geschieht, wie bei dem vorigen Galvanometer, von dem äufsersten Ende der Schildzapfen anfangend. Jede Drahtlage ohne Ausnahme stellt einen vollkommnen Cylinder dar. Die äufsere Form der Gewinde ist hier ganz regelmäfsig gerade, nämlich ebenfalls ein Cylinder, wodurch die äufsere gerade Nadel sich den Gewinden sehr nähern kann. Die Verbindung der beiden Drahthälften geschieht durch zwei federnde Kupferplättchen. Man kann dadurch die beiden Hälften jederzeit trennen ohne am Apparate etwas zu ändern. Der getheilte Kreis liegt auf den oberen Kanten der Schutzbretter, und der ganze Apparat steht auf den unteren Kanten derselben unter einer Glasglocke.

Digitized by Google

X. *Meteorologische Untersuchungen; von Dr. F. Vettin.*

Vorgetragen in der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 2ten und 16ten Mai 1856.

Wo benachbarte Theile der Erdoberfläche verschieden erwärmt sind, müssen Luftströmungen entstehen, die ihrem Wesen nach wahre Circulationen darstellen. Von der kälteren Gegend her bewegt sich die Luft mit einer gewissen Geschwindigkeit nach der wärmeren, steigt hier auf, fliefst oben mit gleicher Geschwindigkeit und in entgegengesetzter Richtung zurück, sinkt allmählich wieder zu Boden, um von neuem den Kreislauf zu beginnen.

Berücksichtigen wir nun die geographische Lage der Europäischen Halbinsel, die im Osten weit ausgedehnten Ländermassen Rufslands und West-Asiens, das westlich gelegene grofse Atlantische Meer, berücksichtigen wir ferner, dafs das Land im Sommer sich mehr erwärmt, im Winter stärker erkaltet, als das Meer, so finden wir die Bedingungen zu einer Luftcirculation gegeben, in deren Bereich wir uns befinden, und die nach Art der Moussons 2 Mal im Jahre ihre Richtung umkehrend in obiger Weise vor sich gehen mufs.

Im Winter nämlich wird sich die Luft unten von dem stärker erkalteten Lande des Ostens zum wärmeren Ocean und oben zurück, im Sommer umgekehrt unten von der nunmehr relativ kälteren See, nach den erhitzten Ebenen Rufslands und West-Asiens und oben zurück bewegen. Es schien mir der Mühe werth, vorerst nachzuforschen, in wieweit sich diese moussonartige Circulation in dem Gange der meteorologischen Instrumente bemerkbar machen würde.

Ich verfolgte deshalb denselben während der letztverflossenen Jahre und theile die aus den Beobachtungen gewonnenen Resultate, so weit sie gerade Bezug auf den angeregten Gegenstand der Untersuchung haben, mit.

Digitized by Google

Die Beobachtungen, täglich zu verschiedenen Zeiten angestellt, wurden der Bequemlichkeit und leichteren Uebersicht wegen graphisch verzeichnet, und die den Resultaten zum Grunde liegenden Mittel bestimmt durch planimetrische Ausmessung dieser Zeichnungen.

Es wurden auf Streifen Papiers von circa 4″ Breite und 31″ Länge in verschiedenen Höhen horizontale Linien, die Abscissen darstellend, gezogen, dieselben durch senkrechte Linien in gleichen Zwischenräumen von etwa 1″, entsprechend den 28 bis 31 Tagen eines Monats getheilt. In bekannter Weise wurden nun die Ordinaten nach den Beobachtungen des Barometers etc. eingetragen, nach ihnen die Curven verzeichnet, und die Zeiten, wo der Wind wechselte, durch senkrechte, alle Curven durchschneidende Linien angedeutet.

Mittelst eines für diesen Zweck bequem eingerichteten Planimeters [1], von dessen Genauigkeit ich mich überzeugt hatte, mafs ich nun Monat für Monat, die den acht Windrichtungen zugehörigen Flächeninhalte der durch die Barometer und Thermometercurven etc. begränzten Stücke, wobei das Abscissenlineal des Planimeters auf einer deshalb angebrachten Theilung zugleich die entsprechenden Zeiten angab; durch Division der Flächeninhalte J durch die Zeiten T bestimmte ich die mittleren Höhen $\frac{J}{T}$, schliefslich suchte ich die Constanten, um die gefundenen Verhältnifszahlen zu reduciren auf die unserer Anschauung geläufigen Maafse.

Ehe die Division vorgenommen, wurden sowohl die Zeit- wie auch die Inhaltsangaben des Planimeters, um mich so auszudrücken, applanirt. Um z. B. Süd zu bestimmen, wurde das Mittel von S und SO einerseits, das Mittel von S und SW andererseits, von den so erhaltenen Werthen des SSO und SSW das Mittel als der richtigere Werth des Süd genommen.

1) S. die Beschreibung eines ähnlichen Planimeters in Dingl. Polyt. J. Bd. 116, S. 424.

Digitized by Google

Diefs Verfahren ist nothwendig, da man bei dem vielfachen Wechsel der Winde unmöglich genau die Momente der Veränderung angeben kann, und mancher Wind auf diese Weise als Süd z. B. notirt war, der schon südöstlich oder südwestlich wehte. Die Quotienten der nicht applanirten Inhaltswerthe durch die Zeiten bilden deshalb, wenn man sie graphisch darstellt, Zickzacklinien, während dieselben, nachdem die Applanation vorgenommen, Curven bilden, bei denen sich das Gesetzmäfsige des Steigens und Fallens deutlicher zeigt, und die, wo sie abnorme Hervorragungen bilden, sicher auf zufällig eingeschlichene Rechenfehler jederzeit aufmerksam machten.

I. Zeitdauer der Winde.

Die Zeiten der verschiedenen Winde bilden im dreijährigen Mittel eine Curve, die zwei Maxima hat, eins für West, eins für Ost.

Die Verhältnifszahlen der Zeiten T sind nämlich

für	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S
	173	202	155	117	129	147	127	119.

Vergleicht man die Zeitdauer der Winde in der kälteren Jahreshälfte mit der in der wärmeren, so ergiebt sich Folgendes:

Es ist T für	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S
in den Monaten Dec. bis incl. März	= 162	183	140	108	145	178	136	113
in den Monaten Mai bis incl. Sept.	= 184	222	168	126	127	119	107	118

In den kälteren Monaten herrschen demnach östliche, in den wärmeren westliche Winde vor, ein Verhältnifs, welches unmittelbar auf das Daseyn einer moussonartigen Circulation schliefsen läfst. Nehmen wir an, die unteren und oberen Circulationen flössen ungestört übereinander, so würde, falls der erwähnte Land-Meerwind allein für sich bestände, im Winter unten Ost oben West, im Som-

Digitized by Google

mer unten West und oben Ost wehen müssen. Allein die Polar-Aequatorialströmung durchsetzt denselben während des ganzen Jahres immer in derselben Richtung und so werden sich gewisse Combinationen, sowohl der unteren, wie auch der oberen Theile dieser Circulationen bilden müssen.

Im Winter (Taf. III Fig. 1) wird der untere östliche Landwind *B* den Polarstrom *A*, der eine nordnordöstliche Richtung hat, weiter nach Ost (*C*), der vom Meere zurückkehrende obere Weststrom *b* ebenso den oberen südsüdwestlichen Aequatorialstrom (*a*) noch mehr nach West zu lenken (etwa nach *c*).

Im Sommer (Fig. 2 Taf. III) wird der westliche untere Meerwind *B* den Polarstrom *A* mehr nach Westen zu ablenken (etwa nach *C*), während der über Asiens heifsem Boden aufgestiegene und oben zum Meere zurückfliefsende Theil *b* den oberen Aequatorialstrom *a* mehr nach Ost hin (etwa nach *c*) umbiegen wird. Dabei werden sich im Sommer die beiden Circulationen mehr stören wie im Winter, weil sie in jener Jahreszeit in einem Winkel von circa $90^\circ + 22\frac{1}{2}^\circ$ aufeinanderstofsen, während im Winter die Richtungsverschiedenheit $90^\circ - 22\frac{1}{2}^\circ$ beträgt.

Flössen also beide Strömungen vereinigt ungestört übereinander, so würden wir im Winter unten im Mittel etwa ONO, oben WSW, im Sommer unten NW und oben SO-Wind haben. Im Frühling und Herbst, als zu den Zeiten, wo der Land-Meerwind umsetzt, würde die Polar-Aequatorialcirculation allein herrschen, also unten NNO oben SSW wehen müssen.

Durch das sich Ineinandermischen der oberen und unteren Luftschichten in unserer gemäfsigten Zone, durch das dabei stattfindende Ablenken und Abgelenktwerden der einen durch die andern entsteht jene unendliche Mannigfaltigkeit der Windrichtungen, die aber nichts destoweniger, je umfassendere und genauere Beobachtungen zu Gebote stehen, um so deutlicher ihren eigentlichen Ursprung erkennen lassen.

Digitized by Google

II. Das Barometer.

Der höchste Barometerstand ist bekanntlich im Jahresmittel den nordnordöstlichen, der tiefste den Südsüdwestwinden eigen; das barometrische Maximum entspricht der Richtung des Polar-, das Minimum der des Aequatorialstroms oder, was dasselbe ist, die Lage der barometrischen Extreme entspricht der Richtung, in welcher die Polar-Aequatorialcirculation vor sich geht.

Demgemäfs würden, wenn nur allein ein ostwestlicher Land-Meerwind bestände, die Lage der barometrischen Extreme alsdann der Richtung dieser moussonartigen Circulation entsprechen, d. h. im Winter, wo der untere Strom vom kälteren östlichen Lande zum wärmeren westlichen Meere sich bewegt, würden östliche Winde den höchsten, westliche den tiefsten Barometerstand — und umgekehrt im Sommer, wo der untere Strom vom kälteren Meere zum wärmeren östlichen Lande fliefst, würden alsdann Westwinde den höchsten, Ostwinde den tiefsten Barometerstand mit sich führen.

Stellte man also die Barometerstände für die verschiedenen Winde graphisch dar, so würde man Curven erhalten, deren Maximum und Minimum, wenn nur allein die Polar-Aequatorialströmung bestände, für alle Jahreszeiten in Nordnordost und Südsüdwest gelegen; wenn aber andererseits nur allein die ostwestliche moussonartige Circulation stattfände, für den Winter in Ost und West, für den Sommer in West und Ost befindlich seyn würde.

Wenn aber beide Strömungen nebeneinander d. h. gleichzeitig bestehen, so wird man Curven erhalten, die aus der Curve, welche dem Polar-Aequatorialstrom angehört, und aus denen, welche dem wechselnden Land-Meerwinde zugehören, zusammengesetzt sind.

Combinirt man die Curven des letzteren mit der des Polar-Aequatorialstromes, so wird im Winter das Maximum zwischen Ost und NNO, das Minimum zwischen West und SSW, im Sommer ersteres zwischen West und NNO, letzteres zwischen Ost und SSW zu liegen kommen.

Digitized by Google

Zu zwei Zeiten des Jahres aber, in der Nähe der Aequinoctien, wo der Mousson umsetzt, also gar nicht vorhanden ist, werden Maximum und Minimum in NNO und SSW entsprechend der Richtung des unveränderten Polar-Aequatorialstroms verbleiben.

Mit anderen Worten: das barometrische Maximum, während der Aequinoctien in NNO gelegen, wird in Folge des Land-Meerwindes im Winter nach Ost zu, im Sommer mehr nach West zu, und umgekehrt das Minimum, während der Aequinoctien in SSW befindlich, im Winter mehr nach West, im Sommer mehr nach Ost hin gelegen seyn müssen.

Die Resultate der während dreier Jahre (vom 1. Sept. 1852 bis 1. Sept. 1855) angestellten Beobachtungen des Barometerstandes ergeben nun, dafs dem wirklich so ist.

Ich gebe hier die durch das Planimeter gemessenen barometrischen Flächeninhalte (J) die dazugehörigen Zeiten T und die Quotienten $= \frac{J}{T}$ als die Verhältnifszahlen der mittleren Barometerhöhen. Dabei umfafst der Herbst die Monate Sept. Oct. Nov., der Winter Dec. Jan. Febr., der Frühling März April Mai, der Sommer die Monate Juni Juli August.

Dreijährige Mittel.

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
$T =$	199	204	123	70	112	173	149	136	Herbst
	172	190	139	96	123	168	145	124	Winter
	139	176	179	184	166	129	105	100	Frühling
	183	238	181	117	115	117	109	115	Sommer
$J =$	642	702	459	280	443	672	535	424	Herbst
	562	629	458	319	439	607	500	404	Winter
	438	599	662	701	634	472	347	309	Frühling
	634	856	674	444	429	423	371	385	Sommer
$\frac{J}{F} =$	322	345	374	400	396	389	359	312	Herbst
	327	330	329	332	357	361	345	325	Winter
	314	340	370	380	382	366	331	309	Frühling
	347	357	372	379	372	361	340	335	Sommer

Digitized by Google

und fürs ganze Jahr

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S
$T =$	173	202	155	117	129	147	127	119
$J =$	569	696	563	436	486	543	438	380
$\frac{J}{T} =$	329	342	363	372	376	369	345	320

Der Reductionsfactor für Linien ist $= \frac{326}{12}$, aufserdem mufs man noch 27″ hinzuaddiren. Man erhält also

					27″ +					
$\frac{326}{12} \times \frac{J}{T} =$	11,9‴	12,7	13,8	14,7	14,5	14,3	13,2	11,5‴	Herbst	*d* Fig. 6
	12,1	12,1	12,1	12,2	13,1	13,3	12,7	12,0	Winter	*a* Fig. 6
	11,6	12,5	13,6	14,0	14,1	13,5	12,4	11,4	Frühling	*c* Fig. 6
	12,8	13,1	13,7	14,0	13,7	13,2	12,5	12,3‴	Sommer	*b* Fig. 6
	12,1‴	12,6	13,3	13,7	13,8	13,6	12,7	11,8‴	Jahr	*e* Fig. 6

Das Maximum oscillirt ums Jahresmittel, erreicht im Sommer die gröfste westliche, im Winter die gröfste östliche Ablenkung, im Herbst und Frühling geht es durch's Jahresmittel; ihm entsprechend wandert das Minimum im Sommer mehr nach Osten, im Winter mehr nach Westen hin und liegt in den Aequinoctialjahreszeiten zwischen Süd und Südwest.

III. Das Thermometer[1]).

Dem barometrischen Maximum analog wird das thermometrische Minimum im Lauf des Jahres von der östlichen auf die westliche Seite der Windrose wandern müssen und zweimal, etwa zur Zeit der Aequinoctien das Jahresmittel erreichen. Man übersieht diese Wanderung des Minimum am besten, wenn man die dreijährigen Mittel der einzelnen Monate mit einander vergleicht. Es waren in denselben die Zeiten (*T*)

1) Die graphischen Zeichnungen des Thermometerstandes sind entworfen nach den in der Berliner Vossischen Zeitung mitgetheilten Beobachtungen.

Digitized by Google

für	SW	W	OW	N	NO	O	SO	S	
$T=$	212	258	158	81	111	132	94	104	Sept.
	216	181	103	58	86	171	190	183	Oct.
	169	171	108	72	138	215	162	120	Nov.
	246	216	105	59	108	147	140	175	Dec.
	139	171	134	88	129	217	197	123	Jan.
	131	184	178	141	133	140	98	74	Febr.
	124	173	174	180	215	172	84	72	März
	132	216	226	171	102	102	116	87	April
	162	139	137	200	180	113	115	141	Mai
	149	211	180	140	143	137	103	87	Juni
	205	224	149	105	119	113	120	151	Juli
	194	278	215	105	82	102	103	108	Aug.

Der Kürze wegen lasse ich die Flächeninhalte J fort und führe gleich die Quotienten $\frac{J}{T}$ an. Der Reductionsfactor für Grade Réaumur ist $\frac{326}{20}$. Es war nun

$$\frac{J}{T}\times\frac{326}{20}=$$

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
10,5°	10,1°	9,6°	10,2°	11,5°	11,5°	10,9°	10,5°	Sept.
7,6	7,1	5,7	5,1	5,9	6,3	6,9	7,5	Oct. Fig. 7 *d*
3,2	2,7	2,4	2,1	1,7	1,8	2,4	3,2	Nov.
+ 5,5	+4,5	+1,7	−2,3	−2,5	−1,5	+0,1	+4,0	Dec.
+ 1,4	+1,1	+0,1	−1,8	−2,1	−0,8	+0,2	+1,0	Jan. Fig. 7 *a*
− 1,7	−1,7	−2,4	−3,5	−4,3	−3,9	−3,2	−2,6	Febr. » *a'*
+ 2,5	+1,9	+0,5	−0,8	−1,1	−0,7	+0,1	+1,6	März
5,3	5,0	4,2	4,0	4,3	5,4	6,2	6,5	April Fig. 7 *c*
9,7	9,4	8,8	9,2	9,9	10,8	11,1	10,4	Mai
12,8	12,1	12,0	13,0	14,4	14,8	14,8	14,0	Juni
13,8	13,6	13,8	15,4	15,6	15,5	15,4	14,8	Juli Fig. 7 *b*
13,2	12,8	12,7	13,4	13,4	13,4	14,1	14,1	Aug.

Im October und April sind die nördlichen Winde die kältesten, im hohen Sommer die westlichen und nordwestlichen, im Winter die nordöstlichen und östlichen, entsprechend der Einwirkung des ostwestlichen Land-Meerwindes. Auffallend erscheint die grofse Wärme der nord-

Digitized by Google

östlichen Winde im Sommer und der südlichen und südwestlichen im Winter, da man die Wärmemaxima im Sommer mehr nach Südosten hin, im Winter mehr nach Westen hin gelegen erwarten sollte.

Offenbar hängt diese Abweichung ab von der Beschaffenheit des Himmels, von seiner Klarheit und Bewölkung.

Man kann sich davon überzeugen, wenn man den Einfluſs derselben auf die Beobachtungen beseitigt und die alsdann erhaltenen ideellen Temperaturen der Winde mit den beobachteten vergleicht. Eliminiren läſst sich aber der Einfluſs der Bewölkung dadurch, daſs man die Wärme der Winde bei ganz bedecktem Himmel für sich mißt, ebenso die Wärme derselben bei klarem (oder wolkigem) Himmel und von beiden Werthen das arithmetische Mittel nimmt. Auf diese Weise erhält man die ideellen Temperaturen der Winde, bei denen während der halben Zeit bedeckter und der halben Zeit klarer Himmel war, wo also weder der eine noch der andere überwiegt, und der einseitige Einfluſs der Heiterkeit oder der Bewölkung aufgehoben ist.

Ich habe dergleichen Temperaturbestimmungen für die entgegengesetzten Jahreszeiten (Sommer und Winter) des letzt verflossenen Jahres vorgenommen und theile hier die Resultate mit.

Für *klaren* Himmel (heiter, Wolken und Sonne) war

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
$t =$	58	93	80	41	51	69	45	30	Winter $\frac{5}{5}\frac{4}{5}$
	132	128	89	70	104	105	100	113	Sommer 55
$i =$	−17	−19	−28	−29	−67	−89	−50	−19	Winter
	+293	292	194	181	264	260	239	256	Sommer.

Die Quotienten $\frac{i}{t}$ durch Multiplication mit dem Factor $\frac{326}{20}$ zu Graden Réaumur reducirt

$$\frac{i}{t} \times \frac{326}{20} =$$

−1,8°	−1,2°	−2,2°	−4,3°	−8,1°	−7,9°	−6,8°	−3,9	Winter Fig. 8. II. *c.*
+13,6	13,9	14,8	15,8	15,5	15,2	14,6	13,9	Sommer Fig. 8. I. *c.*

Digitized by Google

Für *bedeckten* (bewölkten) Himmel.

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
$t' =$	139	148	78	36	55	65	66	89	Winter
	61	83	60	31	23	18	24	36	Sommer
$i' =$	+16	11	− 5	−28	−44	−46	−14	+11	Winter
	+127	160	105	54	47	42	54	79	Sommer.

$$\frac{i'}{t'} \times \frac{326}{20} =$$

+0,7°	+0,5°	−0,4°	−4,7°	−4,9°	−4,3°	−1,3°	+0,7°	Winter Fig. 8. II. *d*.
+12,7	11,8	10,7	10,6	12,5	14,2	13,6	13,4	Sommer Fig. 8. I. *d*.

Die arithmetischen Mittel

$$\frac{1}{2}\left(\frac{i}{t} \times \frac{326}{20} + \frac{i'}{t'} \times \frac{326}{20}\right) =$$

−0,5°	−0,4°	−1,2°	−4,5°	−6,0°	−6,1°	−4,0°	−1,5°	Winter Fig. 8. II. *a*.
+13,2	12,9	12,8	13,3	14,0	14,6	14,1	13,8	Sommer Fig. 8. I. *a*.

Für die Temperaturen der Winde überhaupt (planimetrische Mittel).

$$\frac{i+i'}{t+t'} \times \frac{326}{20} =$$

0,0°	-0,2°	-1,3°	-4,5°	-6,4°	-6,2°	-3,5°	-0,4°	Winter Fig. 8. II. *b*.
+13,3	13,1	13,1	14,2	15,0	15,0	14,4	13,7	Sommer Fig. 8. I. *b*.

Vergleicht man die Curven *a* und *b*, so bemerkt man, dafs durch die vorherrschende Klarheit des Himmels bei nördlichen Winden wegen der nun stärkeren Sonnenstrahlung das Maximum, welches eigentlich nach SO hin gelegen seyn sollte, dem Norden genähert, dafs umgekehrt im Winter durch die vorherrschende Trübheit des Himmels bei südlichen Winden wegen der verhinderten Ausstrahlung das Maximum, welches westlich gelegen seyn sollte, dem Süden genähert wird; d. h. im Sommer werden nördliche Winde durch Insolation, im Winter südliche durch verhinderte Ausstrahlung wärmer.

Die Minima werden weniger verändert, wie man sieht, weil im Sommer beim Wehen des combinirten Polarstroms und Westmeerwindes, im Winter beim Wehen des combinirten Polarstroms und Ostlandwindes ungefähr gleich häufig klarer und bedeckter Himmel vorhanden ist. In der Gegend

Digitized by Google

der Minima fallen sowohl im Winter als auch im Sommer planimetrisches (*b*) und arithmetisches (*a*) Mittel fast zusammen; in der Gegend des Maxima entfernen sich beide, im Sommer nähert sich ersteres der Curve für heitern, im Winter derselben für bedeckten Himmel. Man wird also, wenn man die wirkliche Wärme der *Winde* bestimmen will, der Wahrheit näher kommen, wenn man im Sommer bei bedecktem Himmel, im Winter bei klarem Himmel beobachtet.

Wollte man nach Analogie dieser Beobachtungen die Curven in Fig. 7 Taf. III für die Sommer- und Wintermonate so darstellen, wie sie seyn würden nach beseitigtem Einfluſs der Himmelsbeschaffenheit, so würden sich dieselben etwa so gestalten, wie dieſs die punktirten Linien bei *b a* und *a'* angeben.

Die Wärme der Winde wird also durch die Beschaffenheit des Himmels modificirt; beseitigt man den störenden Einfluſs der letztern, so zeigt sich, daſs im hohen Sommer die gröſste Kälte etwa bei nordwestlichen, die gröſste Wärme bei südöstlichen Winden herrscht, daſs im hohen Winter dagegen die ostnordöstlichen Winde die kältesten, die westsüdwestlichen die wärmsten sind.

IV. Feuchtigkeit.

Die den Feuchtigkeitsbestimmungen zum Grunde liegenden Beobachtungen sind gleichfalls den Angaben der Vossischen Zeitung entnommen. Ich habe aber nicht einzeln für jede angegebene Beobachtung des trockenen und feuchten Thermometers den Wasserdampfdruck und daraus dann für die verschiedenen Winde die Mittel bestimmt, sondern *summarisch* aus den mittleren Temperaturen und den Unterschieden dieser und der mittleren Temperaturen des feuchten Thermometers für die verschiedene Jahreszeiten und Winde denselben berechnet. Ich wählte diese letztere Zeit sparende Methode, weil die Resultate da, wo ich probeweise nach beiden Methoden den Dampfdruck bestimmte, nicht bemerkenswerth differirten.

Digitized by Google

Die Unterschiede der Flächeninhalte des trocknen und feuchten Thermometers (Diff. *J*) für die verschiedenen Jahreszeiten waren im dreijährigen Mittel:

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
Diff. *J* =	38	38	22	13	18	26	24	25	Herbst
	16	18	14	8	10	13	12	11	Winter
	31	35	38	44	38	26	34	29	Frühling
	48	59	48	39	42	41	35	33	Sommer

die Zeiten (*T*) wie beim Barometer angegeben.

$\frac{326}{20} \times \frac{\text{Diff. } J}{T}$ in Réaumur Graden

=	1,2°	1,1°	1,1°	1,1°	1,0°	0,9°	1,0°	1,1°	Herbst
	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	Winter
	1,3	1,2	1,3	1,5	1,4	1,2	2,0	1,8	Frühling
	1,6	1,5	1,6	2,0	2,2	2,1	2,0	1,8	Sommer

Die Temperaturen der Winde waren während derselben Zeit =

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
7,4°	7,2°	6,4°	6,1°	6,0°	5,8°	6,1°	7,0°	Herbst
3,4	1,4	−0,6	−2,7	−3,0	−1,8	−0,6	+1,7	Winter
6,2	5,0	4,2	3,6	4,0	4,3	6,4	7,1	Frühling
13,3	12,8	12,8	13,8	14,6	14,7	14,8	14,5	Sommer.

Aus obigen Differenzen und den eben angeführten Temperaturen sind dann nach den in Karsten's mechanischer Naturlehre enthaltenen Tabellen die Spannkräfte des Wasserdampfes für die verschiedenen Winde bestimmt worden.

Es ergaben sich dieselben

im Herbst =	3,06‴	3,02‴	2,80‴	2,70‴	2,78‴	2,82‴	2,85‴	3,00‴	*d* Fig. 9
im Winter	2,37	1,98	1,62	1,36	1,32	1,47	1,70	2,04	*a* Fig. 9
im Frühling	2,59	2,43	2,20	1,99	2,06	2,22	2,34	2,60	*c* Fig. 9
im Sommer	4,95	4,80	4,72	4,85	5,02	5,13	5,32	5,27	*b* Fig. 9
Jahresmittel	3,15	3,02	2,66	2,43	2,39	2,47	2,61	3,03	

Das Minimum wandert im Sommer auf die westliche Seite der Windrose, im Winter auf die östliche, im Frühling und Herbst liegt es im Jahresmittel, nämlich in NNO. Ebenso rückt das Maximum im Sommer nach SO, im Win-

Digitized by Google

ter mehr nach West, und geht in den Aequinoctialjahreszeiten durch SSW, d. h. durchs Jahresmittel.

Ich gebe hier noch die dreijährigen Mittel der einzelnen Monate, um den Gang der Maxima und Minima im Laufe des Jahres deutlich verfolgen zu können.

Es war Diff. J

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S
für September =	51	61	36	18	30	37	25	25
October	40	29	15	9	13	28	35	36
November	23	24	16	11	10	12	13	16
December	20	19	10	6	9	12	11	14
Januar	13	17	13	8	10	18	17	11
Februar	14	20	11	11	9	11	9	7
März	14	20	22	15	12	13	9	8
April	25	42	50	44	29	33	42	27
Mai	55	42	42	68	72	51	43	43
Juni	39	51	50	54	65	60	42	29
Juli	58	61	44	37	41	37	38	46
August	47	66	50	26	20	25	26	26

T (die Zeit) wie S. 113 angegeben.

also $\frac{\text{Diff. } J}{T} \times \frac{326}{20}$

für September =	1,5°	1,4°	1,4°	1,4°	1,7°	1,7°	1,6°	1,5°
October	1,1	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	1,1	1,2
November	0,8	0,9	0,9	0,9	0,5	0,3	0,5	0,8
December	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
Januar	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
Februar	0,6	0,7	0,6	0,5	0,4	0,5	0,5	0,6
März	0,7	0,7	0,8	0,5	0,3	0,4	0,7	0,7
April	1,2	1,2	1,3	1,6	1,7	2,0	2,2	1,9
Mai	2,1	1,8	1,9	2,1	2,4	2,7	2,3	1,9
Juni	1,6	1,5	1,7	2,4	2,8	2,7	2,5	2,1
Juli	1,8	1,7	1,8	2,1	2,1	2,0	2,0	1,9
August	1,5	1,5	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

und danach die Spannkraft des Wasserdampfes berechnet

Digitized by Google

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S
für Sept. =	3,95‴	3,83‴	3,63‴	3,83‴	4,14‴	4,12‴	3,96‴	3,95‴
Oct.	3,16	3,12	2,76	2,52	2,85	2,89	2,97	3,07
Nov.	2,23	2,06	2,00	1,98	2,12	2,22	2,23	2,25
Dec.	2,81	2,65	2,04	1,34	1,39	1,51	1,80	2,59
Jan.	1,98	1,86	1,73	1,43	1,42	1,63	1,81	1,90
Febr.	1,42	1,39	1,34	1,23	1,15	1,19	1,22	1,32
März	2,12	2,02	1,72	1,62	1,64	1,66	1,69	1,98
April	2,53	2,40	2,12	1,98	1,98	2,09	2,17	2,37
Mai	3,27	3,26	3,04	3,07	3,05	3,24	3,61	3,58
Juni	4,72	4,54	4,28	4,28	4,51	4,75	4,97	4,88
Juli	5,06	5,00	4,97	5,50	5,69	5,75	5,63	5,40
Aug.	5,03	4,84	4,76	5,08	5,10	5,10	5,40	6,00

In den kältesten Monaten erreicht das Minimum die gröfste östliche, in den wärmsten die gröfste westliche Ablenkung, ähnlich wie das Minimum des Thermometers. Zu der Zeit der Aequinoctien geht es durchs Jahresmittel.

V. Druck der trockenen Luft.

Zieht man den Dampfdruck vom Druck der Luft überhaupt ab, so erhält man als Werthe des Drucks der trocknen Luft für die verschiedenen Winde:

27″ +

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
8,8‴	9,7	11,0	12,0	11,7	11,5	10,4	8,5	H. *d* Fig. 10
9,8	10,1	10,5	10,8	11,8	11,8	11,0	10,0	W. *a* Fig. 10
9,0	10,1	11,4	12,0	12,0	11,3	10,1	8,8	Fr. *c* Fig. 10
7,9	8,3	9,0	9,2	8,7	8,1	7,2	7,0	S. *b* Fig. 10
9,0	9,6	10,6	11,3	11,4	11,1	10,1	8,8	

Die nach diesen Werthen entworfenen Curven, folgen denen des Barometers.

Wie dort finden auch hier, entsprechend den Combinationen des wechselnden Landmeerwindes mit der Pol-Aequatorströmung, dieselben Oscillationen der Maxima und Minima ums Jahresmittel statt.

Digitized by Google

VI. Niederschlag.

Die Zeit, wo der Himmel heiter war, wo es bewölkt war und wo es regnete oder schneite, wurde möglichst genau angegeben durch fortlaufende Linien, die durch ihre Zeichnung die verschiedenen Zustände des Himmels erkennen liefsen. Ich konnte auf solche Weise leicht die Zeiten des heiteren Himmels etc. mit dem Abscissenlineal des Planimeters messen.

Im zweijährigen Mittel (Sept. 53 bis Sept. 55) war die Zeit (t), während welcher der Himmel heiter,

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
$t =$	23,5	34,0	35,2	33,0	39,5	48,6	40,6	23,0	Sommerhalbjahr
	20,3	28,1	30,8	34,5	46,1	47,6	33,1	20,2	Winterhalbjahr.

Die Zeit (t'), während welcher Regen oder Schnee etc. fiel,

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
$t' =$	24,4	28,5	15,0	4,5	3,4	5,3	7,1	11,6	Sommerhalbjahr
	20,8	22,6	15,2	11,6	12,1	6,8	5,7	11,7	Winterhalbjahr

Die Zeitdauer der verschiedenen Winde (T) überhaupt war aber

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
$T =$	189	225	156	94	112	146	128	122	Sommerhalbjahr
	161	195	163	144	153	142	106	102	Winterhalbjahr.

Berechnet man nun, indem man die Zeit, wo SW Wind etc. wehte, gleich 100 setzt, wie viel Procente dieser Zeit heiterer Himmel war, wie viel es regnete etc., so erhalten wir folgende Zahlen:

Es war heiter während

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
12	15	23	35	35	33	31	19	Sommerhalbjahr *d* Fig. 11
13	14	19	24	30	34	31	20	Winterhalbjahr *c* Fig. 11

Procent der Zeit, es regnete (hagelte, schneite) während

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
13	13	10	5	3	4	6	20	Sommerhalbjahr *f* Fig. 11
13	12	9	8	8	5	5	11	Winterhalbjahr *e* Fig. 11

Procent der Zeit, während welcher überhaupt der betreffende Wind wehte.

Digitized by Google

Maximum des heiteren Himmels, und Minimum des Regens (Schnees) so wie Minimum des ersteren und Maximum des letzteren fallen zusammen.

Beides ist im Winterhalbjahr mehr nach Osten, im Sommer mehr nach Westen zu gewandt, entsprechend dem barometrischen Maximum und dem Gange der übrigen meteorologischen Instrumente.

Die Summe der Zeitprocente heiteren Himmels und Regens abgezogen von 100 giebt natürlich die Procente der Zeiten, wo der Himmel bewölkt war.

Man erhält sonach für bewölkten Himmel (Wolken, bewölkt, bedeckt)

	SW	WNW	N	NO	O	SO	S	
im Sommerhalbj.	75	72	67	60	62	63	63	71 *b* Fig. 11
im Winterhalbj.	73	74	72	68	62	61	64	69 Proc. *a* Fig. 11

Die nach diesen Werthen construirten Curven gehen etwa parallel den Regencurven und entgegengesetzt denen des heitern Himmels. Ihre Minima sind im Sommer westlich im Winter östlich vom Jahresmittel abgelenkt.

Im Jahresmittel bringt der NNO Polarstrom das heiterste Wetter, durch die Einwirkung des Land-Meerwindes werden im Sommer Nordwinde, im Winter mehr östliche die heitersten.

VII. Die Geschwindigkeit der Winde.

Die Geschwindigkeit der Winde habe ich täglich zu verschiedenen Malen gemessen am Rauche, der aus dem Kamin einer Fabrik emporstieg, die vor meinem Fenster gelegen. Für die Fälle, wo die Richtung des dahinziehenden Rauches sich der Linie näherte, die man sich gezogen denkt vom Schornstein zum Beobachtungsort, benutzte ich eine ganz in der Nähe des ersteren gelegene Windmühle, nachdem ich die Umdrehungsgeschwindigkeit ihrer Flügel genau mit der Rauchgeschwindigkeit verglichen hatte.

Diese Beobachtungen umfassen den Zeitraum von zwei Jahren (1. Juli 54 — 56).

Digitized by Google

Für das Jahr 1854 Sept. bis 1855 Sept. war

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S
$T =$	193	218	158	103	104	114	124	145
$J =$	213	235	158	97	107	110	109	139
also $\frac{J}{T} =$	111	108	100	94	103	96	88	96

Der Reductionsfactor für Fufs pro Sekunde ist $\frac{562}{60}$

also $\frac{J}{T} \times \frac{562}{60} =$

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S
11,9′	11,6′	10,7′	10,0′	11,0′	10,2′	9,4′	10,2′

pro. Sek.

Die hiernach entworfene Curve hat zwei Maxima, eins in WSW, eins in NO, letzteres offenbar dem Polar-, ersteres dem Aequatorialstrom angehörig.

Stellen Fig. 3 Taf. III die Linien SW W NW N NO O SO S die Massen der sich in südwestlicher, westlicher, nordwestlicher etc. Richtung bewegenden Luft dar, so werden *ab* und *de* die Massen *des* Theils der von NO und NW herwehenden Luft darstellen, der *rein nördliche* Richtung hat. Es ist aber $ab = \sqrt{\frac{1}{2}} \times NO$, ebenso $de = \sqrt{\frac{1}{2}} \times NW$. Die Masse der rein nördlich wehenden Luft ist $= de + N + ab = (\sqrt{\frac{1}{2}} \times NW) + N + (\sqrt{\frac{1}{2}} \times NO)$. Desgleichen die Masse der rein südlich fliefsenden Luft $= S + (\sqrt{\frac{1}{2}} \times SW) + (\sqrt{\frac{1}{2}} \times SO)$.

Nun werden die relativen Massen unmittelbar dargestellt durch die Inhalte (J) der bezüglichen graphischen Zeichnungen, wie sie oben mitgetheilt sind. Substituirt man die dort angegebenen Werthe, so erhält man die Masse der rein *nördlich* wehenden Luft

$$J = (\sqrt{\tfrac{1}{2}} \times 158) + 97 + (\sqrt{\tfrac{1}{2}} \times 107) = 285.$$

Eben so die Menge der rein *südlich* wehenden Luft

$$J = (\sqrt{\tfrac{1}{2}} \times 109) + 139 + (\sqrt{\tfrac{1}{2}} \times 213) = 367.$$

Um die Geschwindigkeit nördlicher oder südlicher Luft zu bestimmen, müssen diese Summen dividirt werden durch die Summen der betreffenden Zeiten, während welcher also in einem Falle nördliche Winde (NW, N, NO) im andern

Digitized by Google

Falle südliche (SW, S und SO) geweht haben. Nach den S. 122 angegebenen Werthen hat man also die Geschwindigkeit nördlicher Luft

$$\frac{J}{T} = \frac{285}{103 + 158 + 104} = 78$$

und auf Fufs pro Sekunde reducirt durch den Factor $\frac{562}{60}$

$$\frac{J}{T} \times \frac{562}{60} = 8{,}3' \text{ pro Sek.}$$

Ebenso die Geschwindigkeit südlicher Luft

$$\frac{J}{T} = \frac{367}{145 + 193 + 124} = 79 \text{ und}$$

$$\frac{J}{T} \times \frac{562}{60} = 8{,}4' \text{ pro Sek.}$$

d. h. *die vom Aequator zum Pol hinströmende Luft bewegt sich mit derselben Geschwindigkeit, wie die zum Aequator strömende*, wie sich diefs nicht anders erwarten läfst.

Berechnet man in derselben Weise die Geschwindigkeit der *westlich* und der *östlich* fliefsenden Luft, so erhält man für erstere den Werth von

$$\frac{235 + (\sqrt{\tfrac{1}{2}} \times 213) + (\sqrt{\tfrac{1}{2}} \times 158)}{218 + 193 + 158} \times \frac{562}{60} = 9{,}3' \text{ pro Sek.}$$

für letztere (östliche) den Werth von

$$\frac{110 + (\sqrt{\tfrac{1}{2}} \times 107) + (\sqrt{\tfrac{1}{2}} \times 109)}{114 + 104 + 124} \times \frac{562}{60} = 8{,}2' \text{ pro Sek.}$$

d. h. die westlich fliefsende Luft bewegt sich im Mittel geschwinder, als die östlich fliefsende (in dem angegebenen Zeitraum um 1,1' pro Sek.)

Aehnliche Resultate ergaben die Beobachtungen während der Zeit von zwei Jahren (1. Juli 1854 bis 1. Juli 1856).

Es war hier

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S
$T =$	184	208	153	110	117	125	129	141
$J =$	221	246	165	115	135	131	121	147

daher die Geschwindigkeit nördlicher Luft

$$= \frac{562}{60} \times \frac{115 + (\sqrt{\tfrac{1}{2}} \times 165) + (\sqrt{\tfrac{1}{2}} \times 135)}{110 + 153 + 117} = 9{,}2' \text{ pro Sek.}$$

Digitized by Google

und die Geschwindigkeit der südlichen Luft

$$= \frac{562}{60} \times \frac{147 + (\sqrt{\frac{1}{2}} \times 221) + (\sqrt{\frac{1}{2}} \times 121)}{141 + 129 + 184} = 9{,}2' \text{ pro Sek.}$$

die Geschwindigkeit der westlichen Luft

$$= \frac{562}{60} \times \frac{246 + (\sqrt{\frac{1}{2}} \times 221) + (\sqrt{\frac{1}{2}} \times 165)}{208 + 184 + 153} = 10{,}2' \text{ pro Sek.}$$

die Geschwindigkeit der östlichen Luft

$$= \frac{562}{60} \times \frac{131 + (\sqrt{\frac{1}{2}} \times 135) + (\sqrt{\frac{1}{2}} \times 121)}{125 + 117 + 129} = 9{,}0' \text{ pro Sek.}$$

Die mittlere Geschwindigkeit der Winde in diesem Zeitraume ist überhaupt eine gröfsere, aber gleichwohl bewegen sich nördliche und südliche Luft gleich schnell, westliche um 1,2′ pro. Sec. schneller als die östliche.

Die Ursache dieses Vorwiegens westlicher Winde in Bezug auf Geschwindigkeit ergiebt sich aus Folgendem:

Eine aufmerksame Beobachtung des Wolkenzuges macht es unzweifelhaft, dafs die Winde überwiegend von oben her einander verdrängen. Der Wolkenzug, der Richtung des obern ablenkenden Stroms, mehr aber noch dem feuchteren Winde folgend, ist dem untern mehrentheils im Sinne der Ablenkung voraus entweder nach rechts oder nach links, meist aber nach rechts (im Sinne des Drehungsgesetzes) und wie die Wolken oben ziehen, so wird sich unterhalb der Wind drehen. Da wo der trockene Polarstrom von oben her ablenkt, ist der Wolkenzug mehr dem unteren feuchteren Winde folgend, ein wenig nördlicher, wie der unten herrschende Wind, bis ersterer etwa in nordöstlicher Richtung wehend unten angelangt ist. Nun verkünden oft hoch am Himmel in südwestlicher Richtung ziehende Wölkchen den oben herrschenden Aequatorialstrom. Wenn dieser hier wiederum den untern Polarstrom von oben her verdrängt, so schliefst sich der Wolkenzug mehr dem oberen feuchteren Südwestwinde an, während unten sich der Wind durch O, SO und S dreht; bis wieder der Aequatorialstrom in südwestlicher Richtung angelangt. Manchmal, jedoch seltener, lassen nun nordöstlich ziehende Wolken erkennen, dafs oben der Polarstrom vor-

Digitized by Google

handen, aber er verräth sich sogleich wieder, sobald er anfängt herabzusteigen, wo alsdann der Wolkenzug dem unteren sich nunmehr durch W, NW und N drehenden Winde immer um etwas vorangeht. Was hier gesagt, geht aus den folgenden Beobachtungen, die ich deshalb angestellt, hervor. In der Tabelle ist angegeben, wie oft bei einem bestimmten Winde die Wolken in dieser oder jener Richtung gezogen. Die Summe der Beobachtungen ist 613; sie sind in allen Jahreszeiten meist an verschiedenen Tagen angestellt, immer aber nur dann, wenn der Wind seine Richtung inzwischen verändert hatte.

		Wolkenzug.								
		SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
Windrichtung	S	40	14	2	.	.	1	4	9	S
	SW	19	51	10	1	3	3	2	7	SW
	W	11	46	44	11	1	3	6	3	W
	NW	4	7	17	18	5	2	5	1	VW
	N	5	5	4	12	17	5	4	4	N
	NO	19	3	1	3	6	16	7	6	NO
	O	25	13	3	2	4	11	7	10	O
	SO	39	11	2	1	2	1	3	12	SO
		SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	

Unter diesen 613 Beobachtungen war der Wolkenzug dem untern Winde im Sinne der Drehung voraus: 358 Mal
in entgegengesetztem Sinne: 83 »
Wolken und Wind in entgegengesetzter Richtung: 49 »
» » in gleicher Richtung 123 »
Summa 613

Man sieht ferner

bei Südwind ist am häufigsten der Wolkenzug SW
SWwind » » » W
Wwind » » » NW
NWwind » » » N
Nwind » » » NO

nun aber bei

NOwind » » » SW
Owind » » » SW
SOwind » » » SW
Swind » » » SW

Digitized by Google

Lesen wir von oben herunter, so findet sich bei SW Wolkenzug am häufigsten unter Südwind, bei W Wolken unter SW Wind, bei Wolken

aus	NW	unten	Wind	aus	W
»	N	»	»	»	NW
»	NO	»	»	»	N
»	O	»	»	»	NO
»	SO	»	»	»	O
»	O	»	»	»	SO

Auch auf einem ganz anderen Wege gelangt man zu demselben Resultate.

Bestimmt man die mittleren Barometerstände bei SW, W, NW etc. Wolkenzuge, und andrerseits dieselben der Winde, die während derselben Beobachtungszeit unten wehten, so werden für den Fall, dafs Wolken und Wind durchschnittlich gleich gerichtet sind, beide Curven parallel gehen: ist aber bei NNO Wind oben durchschnittlich ONO Wolkenzug, so wird, falls das Maximum des Barometerstandes bei NNO Winden einträte, das Maximum desselben für den Wolkenzug in ONO gelegen seyn müssen. Wäre ebenso das Minimum des Barometers bei SSW Winden und herrschte durchschnittlich oben dann WSW Wolkenzug, so würde das Minimum für den Wolkenzug in WSW gelegen seyn müssen. Kurz ist der Wolkenzug den Winden im Sinne der Drehung um ein Gewisses voraus, so mufs die barometrische Curve des Wolkenzuges gegen die der unteren Windrichtung um ebenso viel im Sinne der Drehung verschoben seyn.

Ich habe in dieser Beziehung Untersuchungen angestellt, und gelangte zu folgenden Resultaten: Es waren die Barometerstände

					= 27″ +			
SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
11,6‴	12,0‴	12,7‴	13,8‴	14,3‴	14,0‴	13,1‴	12,0	Wolkenzug Fig. 5 *a*
11,2	11,8	12,9	13,5	13,3	12,4	11,6	11,1	Wind Fig. 5 *b*

In der That ist die Wolkencurve gegen die Windcurve um etwas weniger als $\frac{1}{8}$ Drehung nach rechts verschoben,

Digitized by Google

zum Beweis, dafs bei der Drehung der Winde die oberen Wolkenführenden den untern im Sinne der Drehung vorausgehen, dafs die Ursache der Drehung also von oben herab wirkt, dafs mit anderen Worten die unteren Winde von oben her abgelenkt werden [1]).

Nun hat aber die Luft der höheren Regionen eine gröfsere Drehungsgeschwindigkeit in der Richtung von West nach Ost, als die der tiefern. Ein ruhendes Lufttheilchen der oberen Luftschichten würde, nachdem es sich herabgesenkt, auf der Erdoberfläche in westlicher Richtung fortschreiten, indem es derselben bei ihrer Drehung von West nach Ost vorauseilt, um so viel, wie es oben schneller sich bewegte, wie ein Punkt der Erdoberfläche. Hatte das Lufttheilchen oben ursprünglich irgend westliche Bewegung, so wird dieselbe beim Herabsinken relativ zur Erdoberfläche beschleunigt, hatte es aber östliche Bewegung, so wird sie verzögert, hatte es südliche oder nördliche Bewegung, so wird dieselbe beim Herabsinken etwas südwestlich oder nordwestlich werden. Daraus folgt, dafs im Ganzen die westliche Luft unten schneller strömen mufs, als die östliche; dafs auch der Zeit nach westliche Winde vorherrschen müssen.

Wo nun oberer und unterer Strom in verschiedenen Richtungen ruhig über einander fliefsen, stellen die fernen Niederschläge (Schäfchen, Wölkchen, Cirrhus, schraffirte Wölkchen etc.) offenbar die sichthare Gränze zwischen beiden dar. Ihr Zug folgt dem feuchteren Winde, indem sie niedergeschlagen werden, ihre oft so regelmäfsige Furchung, Streifung deutet auf die Richtung der einen oder andern oder beider Strömungen hin. Die Höhe dieser feinen Niederschläge, vielfachen Beobachtungen zufolge eine Meile oft weit übersteigend, gewährt demnach Anhaltepunkte

1) Da in der Region der veränderlichen Winde auf der südlichen Halbkugel dem Dove'schen Drehungsgesetze zufolge der Wind sich umgekehrt wendet, wie bei uns (links herum), so wird dort voraussichtlich auch der Wolkenzug in diesem Sinne dem untern Winde vorangehen. Dem entsprechend werden dort die Beobachtungen eine Verschiebung der barometrischen Wolkencurve gegen die Windcurve nach *links* ergeben müssen.

Digitized by Google

für die Höhe, aus welcher die obere Strömung herabsinkt. Die Länge eines Parallelgrades der Erde für Berlin beträgt 34833,438 Toisen (Mädler Astron. 1841, S. 24). Ein Punkt der Erdoberfläche durchläuft diese Strecke in 240 Sekunden, legt also 145,14 Toisen = 901 Pr. Fufs in einer Sekunde zurück, bei einer Entfernung von 860 Meilen vom Erdcentrum. Nimmt man die Höhe der feinen Wölkchen d. h. die Region, aus welcher die obere Luft herabsinkt, zu 30,000 Fufs an, so wird ein Lufttheilchen in dieser Höhe während einer Sekunde einen Raum durchlaufen, der um so viel gröfser ist als 901 Fufs, wie die Entfernung vom Mittelpunkt (860 Meilen + 30,000 Fufs) gröfser ist als der Erdhalbmesser (860 Meilen). Es wird 902,2 Fufs in einer Sekunde zurücklegen, also wird die Luft der oberen Schichten in dieser Höhe bei der Erdrotation sich um 902,2 — 901 = 1,2 Fufs schneller bewegen, als unten unmittelbar über der Erdoberfläche. Um 1,2 Fufs würde also die obere Luft, nachdem sie herabgesunken, gegen die Erdoberfläche nach Westen zu vorauseilen. Hatte die Luft oben schon an und für sich eine Bewegung in östlicher oder westlicher Richtung, so wird also erstere um 1,2′ pro Sekunde beim Herabsinken verzögert, letztere um ebensoviel beschleunigt. Die Differenz der Geschwindigkeit östlicher und westlicher Winde müfste demnach 2,4′ pro Sekunde betragen.

In den gröfseren Mitteln würde diese Differenz nur dann diesen Werth erhalten, wenn die Winde sehr häufig wechselten und mit grofser Geschwindigkeit herabstiegen. Da dieſs aber nicht in dem Grade der Fall ist, so wird sich die herabsinkende Luft mehr oder weniger der langsameren Bewegung der unteren Regionen accommodiren und es ist deshalb von vornherein anzunehmen, dafs die beobachtete Differenz *kleiner* seyn wird, als die oben angegebene. Die Beobachtung ergiebt nun, dafs die Differenz 1,2′ pro Sekunde beträgt, also etwa die Hälfte.

Aus der Rotation der Erde und dem Herabsinken der Winde von oben erklärt sich demnach vollständig die grö-

Digitized by Google

fsere Geschwindigkeit der westlichen Winde, und es ist ganz unzweifelhaft, dafs diese beiden Umstände die wahre und einzige Ursache des Vorherrschens westlicher Winde der Geschwindigkeit und der Zeit nach seyen. —

Um den Zusammenhang zwischen Windgeschwindigkeit und Barometerstand übersehen zu können, nehme ich noch eine Reihe von Beobachtungen zur Hülfe, die während der Zeit vom 1. März 1854 bis 1. Juli 1854 angestellt wurden. Dieselben beruhen nicht auf direkten Messungen, sondern auf möglichst genauen Schätzungen nach dem Gange einer Windmühle.

Im 2jährigen Mittel (1. März 1854 bis 1856) war nun

	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S
$T =$	180	207	159	114	112	124	130	137
$J =$	213	240	166	110	117	118	115	142
$\frac{J}{T} \times \frac{562}{60} =$	12,6′	12,4′	11,1′	10,3′	11,1′	10,2′	9,4′	11,0′

pro Sekunde (Fig. 12 *b*).

Für denselben Zeitabschnitt ist der Inhalt der durch die Barometercurven begränzten Flächen

$J =$	578	706	580	430	418	441	433	429
$\frac{J}{T} =$	321	340	365	377	373	356	332	312

daher der Barometerstand reducirt auf Zoll und Linien

$$\frac{J}{T} \times \frac{330}{12} = 27'' +$$

11,7‴ 12,4‴ 13,3‴ 13,7‴ 13,6‴ 12,9‴ 12,1‴ 11,3‴ Fig. 12 *a*.

Vergleicht man diese die zweijährigen Mittel darstellenden Curven der Windgeschwindigkeit und des Barometers miteinander, so bemerkt man

1) dafs die Maxima der Windstärke in WSW und NO gelegen im Sinne des Drehungsgesetzes verschoben sind gegen die barometrischen Extreme (SSW und NNO);
2) dafs das Aequatorialmaximum der Windstärke *mehr* gegen das barometrische Minimum verschoben ist,

Digitized by Google

wie das Polarmaximum gegen das barometrische Maximum;

3) dafs das Aequatorialmaximum der Windstärke gröfser ist, als das Polarmaximum.

Die Verschiebung der Windstärkemaxima gegen die barometrischen Extreme oder was dasselbe ist, gegen die Richtung der beiden Hauptströmungen (Polar-Aequatorialstrom) erklärt sich aus dem Beharrungsvermögen der Luftmassen.

Wenn z. B. der Aequatorialstrom bei tiefstem Barometerstande in der ihm eigenthümlichen Richtung (SSW) unten anlangt, so hat er auf seinem Wege dahin fortwährend relativ ruhigere Luftmassen in Bewegung setzen müssen und daher selbst noch nicht die ihm eigenthümliche gröfste Geschwindigkeit erlangen können. Ist aber alles in Bewegung gesetzt, ist das Maximum der Geschwindigkeit eingetreten, so hat bereits die Einwirkung der dem Polarstrom angehörigen Luftmassen von obenher begonnen, das Barometer hat dieſs bereits durch sein Steigen angezeigt, der Wind ist schon etwas gewendet.

Wie der Aequatorialstrom gleich nachdem das Barometer den tiefsten Stand verlassen hat, und er selbst schon etwas gewendet ist, — am stärksten weht, so entfaltet auch der Polarstrom aus dem nämlichen Grunde seine gröfste Stärke, nachdem das Quecksilber bereits den höchsten Stand verlassen und er selbst ein wenig abgelenkt ist.

Dieſs geschieht bei jedem Sturm, dieſs zeigt sich in allen Monatsmitteln, in den Mitteln eines und mehrerer Jahre. In den Mitteln kleinerer Zeiträume findet die Verschiebung *nicht immer, aber doch vorwiegend* im Sinne des Drehungsgesetzes statt, wie die Drehung der Winde selbst vorwiegend, aber nicht stets nach rechts hin stattfindet.

Die vorher unter 2 und 3 angeführten Erscheinungen erklären sich einfach aus der Wirkung der Erdrotation. Wenn in Figur 4 *ac* die Richtung des Polar- und *bc* die des Aequatorialstroms andeutet, so wird wegen des Beharrungsvermögens der Luft der erstere etwa in der

Digitized by Google

Richtung des Pfeils *fc*, der letztere ihm gegenüber in der Richtung des Pfeils *gc* seine gröfste Stärke erreichen.

Da die ursprünglichen Geschwindigkeiten dieser Ströme sich gleich sind, so werden sie dargestellt durch die Radien *fc* und *gc*.

Beim Aequatorialstrom stellt *kc* die Geschwindigkeit der rein *westlich*, *ic* die der rein *südlich* fliefsenden Luft dar. Beim Polarstrom stellt ebenso *nc* die Geschwindigkeit der rein *östlich*, *hc* die der rein *nördlich* fliefsenden Luft dar. Wegen der gröfseren Umdrehungsgeschwindigkeit der oberen Luftmassen erhalten sie beim Herabsinken westliche Beschleunigung, die Geschwindigkeit der westlichen Luft *kc* vergröfsert sich (etwa um *km*), die der östlichen Luft vermindert sich (etwa um *ln*), während südliche und nördliche Luft dieselbe Stärke behalten. Stellt nun in dieser Weise *mc* die vermehrte Geschwindigkeit westlicher, *lc* die verminderte der östlichen Luft, *ic* und *hc* wie vorher die Intensität südlicher und nördlicher Luft dar, so wird die Resultante *ec* Richtung und Geschwindigkeit des Aequatorialstroms, *dc* dieselbe des Polarstroms darstellen. Durch die Rotation der Erde und das Ablenken der Winde von obenher wird also bewirkt, dafs sich die Maxima der Windgeschwindigkeit dem Westen nähern, und da das Polarmaximum *fc* nach dem Drehungsgesetz auf der *östlichen* Seite des barometrischen Maximum (*ac*), das Aequatorialmaximum *gc* auf der *westlichen* Seite des barometrischen Minimum (*bc*) gelegen, so nähert sich ersteres (nach *dc* gehend) der ursprünglichen Richtung des Polarstroms und entfernt sich letzteres (nach *ec* gehend) von der ursprünglichen Richtung des Aequatorialstroms. Zugleich wird die Geschwindigkeit des letzteren vergröfsert, wie *ec* gröfser ist als *gc*, die des Polarstroms vermindert (wie *dc* kleiner ist als *cf*) gerade wie die Beobachtungen diefs unverkennbar zeigen. —

In Folge der Einwirkung des jährlich wechselnden ostwestlichen Landmeerwindes auf die Polar-Aequatorialströmung ist nun die letztere periodischen Aenderungen un-

Digitized by Google

terworfen. Der Polarstrom bewegt sich im Jahresmittel von NNO nach SSW, der Aequatorialstrom von SSW nach NNO; im *Winter* wird, wie anfangs angegeben, die Richtung des ersteren mehr östlich, die des letzteren mehr westlich; im *Sommer* dagegen die Richtung des ersteren etwa nördlich, die des Aequatorialstroms etwa südlich, analog der Lage der barometrischen Extreme.

Die Maxima der Windstärke werden dem entsprechend im Winter und im Sommer ebenfalls verschiedene Lage haben müssen. Die Beobachtungen (Juni 1854 bis Juli 1856) ergeben in dieser Hinsicht Folgendes.

Es war im 2jährigen Mittel

für	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
T =	171	228	216	155	101	75	85	113	Sept. 54 — 55
	256	162	57	26	60	139	220	266	Oct.
	169	209	142	109	150	142	114	115	Nov.
	254	226	110	59	84	100	145	208	Dec.
	167	201	145	83	119	179	162	130	Jan. 55 — 56
	158	199	139	97	135	160	111	89	Febr.
	132	211	184	141	161	171	116	70	März
	152	196	175	156	136	115	111	107	April
	181	173	134	138	139	115	138	165	Mai
	192	210	170	118	105	102	106	143	Juni
	186	204	157	134	123	92	126	163	Juli 54 — 55
	188	272	203	97	85	109	119	117	Aug.
	199	200	138	97	104	119	140	165	Herbst 54 — 55
	193	209	131	80	113	146	139	143	Winter
	155	193	164	145	145	134	122	114	Frühl. 55 — 56
	189	229	177	116	104	101	117	141	Sommer 54 — 55
	174	201	148	113	129	140	130	128	Winterhalbjahr
	194	214	158	107	104	110	128	153	Sommerhalbjahr
	184	208	153	110	117	125	129	141	Jahr
J =	171	227	190	122	74	51	59	94	Sept.
	330	198	53	16	44	114	210	309	Oct.
	183	226	154	140	212	165	98	115	Nov.
	373	351	160	61	89	93	153	270	Dec.

Digitized by Google

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
216	260	165	83	130	183	163	129	Jan.
197	246	159	116	190	199	105	88	Febr.
166	253	202	161	227	246	141	78	März
202	258	210	187	182	140	108	117	April
236	221	164	192	222	150	128	186	Mai
221	247	207	139	111	101	112	165	Juni
168	190	129	93	83	63	81	115	Juli
183	275	186	69	54	72	88	95	Aug.
228	217	132	93	110	110	122	172	Herbst
262	286	161	87	136	158	140	162	Winter
201	244	192	180	210	179	126	127	Frühl.
191	237	174	100	83	79	94	125	Sommer
231	265	176	133	172	168	133	145	Winterhalbjahr
210	227	153	96	96	94	108	149	Sommerhalbjahr
221	246	165	115	135	131	121	147	Jahr.

Hieraus ergeben sich die Geschwindigkeiten $\frac{J}{T}$ durch Multiplication mit dem Factor $\frac{562}{60}$ auf Fuſs pro Sekunde reducirt:

$\frac{J}{T} \times \frac{562}{60} =$

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
10,7′	10,6′	9,4′	8,4′	7,8′	7,2′	7,5′	8,9′	Sept.
13,8	13,0	9,9	6,5	7,8	8,7	10,1	12,4	Oct.
11,6	11,6	11,6	13,7	15,1	12,4	9,2	10,7	Nov.
15,7	16,6	15,6	11,1	11,3	9,9	11,2	13,9	Dec.
13,9	13,8	12,2	10,7	11,7	10,9	10,8	10,6	Jan.
13,2	13,2	12,3	12,8	15,0	13,2	10,1	10,8	Febr.
13,2	12,8	11,8	12,2	15,0	15,1	13,0	11,8	März
14,2	14,1	12,8	12,8	14,3	13,0	10,4	11,7	April
14,0	13,7	13,0	14,9	17,0	14,0	9,9	12,1	Mai
12,3	12,6	13,0	12,6	11,3	10,6	11,3	12,3	Juni
9,6	9,9	8,8	7,4	7,2	7,4	6,8	7,6	Juli
10,3	10,8	9,8	7,6	6,8	7,1	7,9	8,7	Aug.

Digitized by Google

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	
12,3	11,6	10,2	10,2	11,4	9,9	9,3	11,1	Herbst
14,5	14 6	13,1	11,7	12,8	11,6	10,8	12,2	Winter Fig. 13 *a*
13,9	13,4	12,5	13,2	15,4	14,3	11,1	12,0	Frühling
10,8	11,1	10,5	9,2	8,5	8,3	8,5	9,5	Sommer Fig. 13 *b*
14,1	14,1	12,7	12,6	14,3	12,8	10,9	12,1	Winterhalbjahr
11,6	11,3	10,4	9,6	9,8	9,2	9,1	10,4	Sommerhalbjahr
12,8	12,6	11,6	11,1	12,3	11,2	10,0	11,1	Jahr.

Im Jahresmittel wehen nördöstliche und westsüdwestliche Winde am stärksten, in der kälteren Jahreshälfte rücken die Maxima der Windgeschwindigkeit mehr nach Osten und Westen zu, in der wärmeren mehr nach Nord- und Südwest zu.

Das Aequatorialmaximum bleibt während des ganzen Jahres wegen der Erdrotation dem Westen genähert. Das Polarmaximum macht eine gröfsere Schwankung, erreicht im Frühjahr, wenn verstärkter Polarstrom (siehe weiter unten) vorwiegend unten fliefst, und also die Erdrotation den geringsten Einfluſs ausübt, die gröfste östliche Ablenkung, im Sommer, wo die Polarwinde fast täglich von neuem herabfallen, wo also die Erdrotation den gröfsten Einfluſs ausübt — die gröfste westliche Ablenkung, so daſs in dieser Jahreszeit Polar- und Aequatorialmaximum zusammenfallen und die Curve der Windgeschwindigkeit nur *ein* zwischen den barometrischen Extremen gelegenes Maximum zeigt.

Da ferner im Winter der Ost-Landwind mit dem etwa nordnordöstlichen Polarstrom theilweise parallel, im Sommer der West-Meerwind demselben zum Theil entgegen weht, vergleiche Fig. 1 und 2, so wird die resultirende Geschwindigkeit der Circulation im Winter eine gröfsere seyn, als im Sommer. Die oben mitgetheilten Geschwindigkeiten im Winter und Sommer lässen dieſs Verhältniſs gleich erkennen.

Danach wehen im Winter

Digitized by Google

die	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S Winde
um	3,7′	3,5′	2,6′	2,5′	4,3′	3,3′	2,3′	2,7′

pro Sekunde schneller als im Sommer.

Eine ähnliche moussonartige Strömung, wie sie zwischen dem östlichen Lande und dem westlichen Meere besteht, läfst sich andererseits auch zwischen dem südlich gelegenen Lande und den Wassermassen des nördlich von uns befindlichen Polarmeeres vermuthen. Wenn die warmen Meeresströmungen und die im Sommer höher stehende Sonne das Polarmeer allmählig gegen Ende dieser Jahreszeit möglichst erwärmt haben, so wird zu dieser Zeit und vorzugsweise im Herbst ein Zeitpunkt eintreten, wo das südlich von demselben gelegene Land durch die schon schräger einfallenden Sonnenstrahlen stärker erkaltet, als das nördliche Meer. Alsdann wird sich die Luft vom kälteren Lande her in Bewegung setzen, zum warmen nördlichen Meer hinströmen, dort aufsteigen und oben wieder nach Süden zukehren. Nun erkaltet aber bei zunehmendem Winter das Eismeer immer mehr und mehr, die grofsen sich bildenden Eismassen begünstigen die Erkaltung und wenn endlich am Ende des Winters die Temperatur des Meeres am tiefsten gesunken, zudem aber das südlichere Land schon durch die gröfsere Einwirkung der Sonnenstrahlen sich erwärmt, dann hat der Gegensatz in der Temperatur den höchsten Grad erreicht, und es wird sich nun die Luft vom kälteren Eismeer nach Süden zu bewegen, zum wärmeren Lande, hier aufsteigen und oben wiederum nach Norden zurückkehren.

Vergleichen wir hiermit die dreijährigen Mittel der Zeiten, so finden wir in der That N und NO Winde im Frühling, S und SW Winde im Herbst vorherrschend, und umgekehrt S und SW Winde im Frühling am seltensten, desgleichen N und NO Winde im Herbst.

Die Zeit während welcher N und NO Winde wehten war nämlich

im Herbst	182	Minimum
im Winter	219	

Digitized by Google

im Frühling	350	Maximum
im Sommer	232.	

Die Zeit, während welcher S und SW Wind herrschte, war

im Herbst	335	Maximum
im Winter	296	
im Frühling	239	Minimum
im Sommer	298	

Da nun der Pol-Aequatorstrom das Jahr hindurch immer dieselbe Richtung hat, der Polarmeer-Landwind in Jahresfrist wechselnd, einmal in derselben, einmal in entgegengesetzter Richtung weht, dabei aber dem ersteren natürlich untergeordnet ist, so wird sich als Combination beider ein abwechselndes Stärker- und Schwächerwerden des Polarstroms herausstellen, *ein Oscilliren ums Jahresmittel der Intensität.* Im Frühjahr, wo dieser Landmeerwind und Polar-Aequatorialstrom etwa dieselbe Richtung haben, werden sich beide addiren, im Herbst, wo beide entgegengesetzte Richtung haben, subtrahiren. Um nun überhaupt das Vorhandenseyn auch an dem Gange der Instrumente nachzuweisen, wird es nur nöthig seyn, die Mittel der nördlichen Winde des Frühlings zu vergleichen mit denen des Herbstes.

Der mittlere Barometerstand nördlicher Winde wird im Frühling höher seyn müssen, wie im Herbst. Hiermit steht scheinbar im Widerspruch, dafs die Herbstcurve des Barometerstandes (Fig. 6 *d*) die Frühlingscurze (Fig. 6 *c*) überragt. Die Ursache des höhern Herbstbarometerstandes ist aber der Druck des Wasserdampfes. Subtrahirt man denselben vom Druck der Luft überhaupt (s. die Curven des Drucks der trocknen Luft Fig. 10), so sinkt die Kuppe des N und NO im Herbst (Fig. 10 *d*) unter die des Frühlings (Fig. 10 *c*).

Dem höheren Frühlingsbarometerstande für nördliche Winde entsprechend, wird die Temperatur derselben im Frühling geringer seyn müssen als im Herbst. Dafs diefs

Digitized by Google

der Fall ist, zeigt Fig. 7, wo *d* die Wärme der Winde im Herbst, *c* die derselben im Frühling darstellt.

Desgleichen wird der Wasserdampfdruck im Frühling für Nord- und Nordostwinde kleiner seyn müssen wie im Herbst. Hiervon überzeugt man sich, wenn man die Frühlingscurve der Dampfspannung (*c* Fig. 9) mit der Herbstcurve (*d* Fig. 9) vergleicht.

Ebenso wird die Luftcirculation im Frühjahr geschwinder vor sich gehen müssen, wie im Herbst, da in ersterer Jahreszeit der nordsüdliche Landmeerwind, der wegen der Erdrotation gleich dem Polar-Aequatorialstrom auch nordnordost-südsüdwestlich werden mufs, mit letzteren ungefähr parallel, im Herbst aber etwa in entgegengesetzter Richtung sich bewegt. Die Folge davon wird seyn, dafs sich im Frühjahr die Geschwindigkeiten beider Strömungen summiren, im Herbst subtrahiren. Diefs ergiebt sich aber unmittelbar aus der Vergleichung der beobachteten Windgeschwindigkeiten für den Herbst und Frühjahr (s. S. 134).

Es wehten darnach im Frühling

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	Winde
um 1,6′	1,8′	2,3′	3,0′	4,0′	4,4′	1,8′	0,9′	pro Sek.

schneller als im Herbste.

Sonach weisen Barometer, Thermometer, Psychrometer und Anemometer auf das Vorhandenseyn einer Circulation hin, die zwischen dem grofsen nördlichen Meer und dem südlichen Lande stattfindet. Sie entfaltet ihre gröfste Intensität im Frühling und Herbst, macht den Frühling rauh und winterartig, den Herbst warm, sie bewirkt ein alternirendes Stärker- und Schwächerwerden der Polarströmung, ihr verdanken wir die milden Südwinde des Herbstes (den Nachsommer) aber auch die eisigen Nordoststürme des Frühlings (den Nachwinter).

Da nun die anfangs erwähnte Moussoncirculation zwischen dem westlichen Meer und östlichen Lande im Sommer und Winter ihren höchsten Grad erreicht, so ist jede Jahreszeit gewissermafsen durch einen besonderen Mousson charakterisirt. Dabei wird die Polar-Aequatorialströmung

Digitized by Google

im Sommer und Winter hauptsächlich in Bezug auf ihre Richtung, im Frühjahr und Herbst vornämlich in Bezug auf ihre Stärke geändert.

Wegen des ostwestlichen Landmeerwindes wehen demnach westliche Winde am häufigsten im Sommer, am seltensten im Winter, östliche am häufigsten im Winter, am seltensten im Sommer; wegen der Moussoncirculation zwischen dem Polarmeer und dem südlichen Lande wehen nördliche Winde am häufigsten im Frühjahr, am seltensten im Herbst, und südliche am häufigsten im Herbst, am seltensten im Frühjahr, wie dieſs eine Zusammenstellung der Windzeiten nach dreijährigem Mittel unmittelbar ergiebt.

Die Dauer der Jahreszeit = 100 gesetzt, waren die Zeiten (s. Fig. 14) für

	im Herbst (H)	Winter (W)	Frühling (F)	Sommer (S)
westliche Winde	30,1 Proc.	24,6 Proc.	27,9 Proc.	34,1 Proc.
nördliche »	17,4 »	21,9 »	30,0 »	23,4 »
östliche »	24,8 »	26,6 »	22,6 »	19,4 »
südliche »	27,7 »	26,9 »	19,5 »	23,1 »

Jeder Wind erreicht demnach einmal im Jahr in Bezug auf die Zeit seines Wehens ein Maximum, etwa ein halb Jahr darauf sein Minimum. Da aber die Südwinde im Herbst, die Ostwinde im Winter, die Nordwinde im Frühling, die Westwinde im Sommer am längsten wehen, so wendet sich der herrschende Wind im Laufe des Jahres successive rückwärts durch die ganze Windrose.

Die auf Seite 113 mitgetheilten Werthe der Zeiten, der leichteren Uebersicht wegen hier auf Stunden reducirt, lassen dieſs Verhältniſs für jeden der 8 Winde erkennen. Es wehte im dreijährigen Mittel

der	SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	Wind
während	133h	161h	99h	51h	69h	83h	59h	65h	im Sept.
	135	114	65	36	55	106	119	115	im Oct.
	106	107	68	45	86	132	101	75	im Nov.
	152	133	65	37	67	91	87	108	im Dec.
	86	106	83	55	80	135	122	77	im Jan.
	82	114	111	88	83	87	61	46	im Febr.

Digitized by Google

SWW	W	NW	N	NO	O	SO	S	Wind
77h	108h	109h	112h	134h	107h	52h	45h	im März
83	134	141	107	64	64	73	54	im April
101	87	86	126	113	71	72	88	im Mai
93	132	112	88	90	86	64	55	im Juni
129	141	94	66	74	71	75	94	im Juli
122	174	134	66	51	64	65	68	im Aug.

Nach den angegebenen Werthen sind die punktirten Curven in Fig. 15 verzeichnet, die Höhe eines Feldes entspricht für jeden Wind der Dauer von 150 Stunden.

Abstrahirt man von den kleinen Hebungen und Senkungen der Curven, und folgt dem Zuge derselben im Grofsen und Ganzen, so bemerkt man, dafs gegen Herbst Südwestwinde, im weitern Verlauf desselben Südwinde, gegen Winter darauf Südostwinde, im hohen Winter Ostwinde, gegen Ende desselben und im Frühlingsanfang Nordostwinde, im April und Mai Nordwinde, im Sommeranfang Nordwestwinde, im Hochsommer Westwinde und wiederum gegen Herbst Südwestwinde die längste Zeit, und in den entgegengesetzten Zeiten des Jahres die kürzeste Zeit wehen.

Resultate.

1. Es finden zwischen den grofsen östlichen Ländermassen und dem westlichen Meer nach Art der Moussons jährlich wechselnde Circulationen statt, im Sommer unten von West nach Ost, im Winter von Ost nach West und oben in umgekehrter Richtung.

2. Dieselben combiniren sich mit dem Pol-Aequatorstrom und lenken selbigen ab. Der untere nordnordöstliche Polarstrom wird im Sommer nach Westen zu, im Winter nach Osten zu, der obere südsüdwestliche Aequatorialstrom im Sommer nach Osten, im Winter nach Westen zu abgelenkt.

3. Im Sommer herrschen deshalb westliche Winde, im Winter östliche vor.

4. Das barometrische Maximum wandert durch die Jah-

Digitized by Google

resmittel im Herbst und Frühling, nach Osten zu im Winter, nach Westen zu im Sommer; das Minimum nach Westen zu im Winter, nach Osten zu im Sommer.

5. Dem barometrischen Maximum entsprechend, schwankt das thermometrische Minimum im Laufe des Jahres abwechselnd nach der einen und nach der andern Seite des Jahresmittels.

6. Dabei bewirkt die bei nördlichen Winden im Sommer vorherrschende Heiterkeit des Himmels, dafs durch Insolation das Maximum der Wärme nach NO rückt, ebenso bewirkt die bei südlichen Winden im Winter vorherrschende Bewölkung des Himmels, dafs durch Verhinderung der Ausstrahlung das Maximum der Wärme nach SW rückt.

7. Wird der einseitige Einfluſs der Himmelsbeschaffenheit beseitigt, so entspricht die Lage der (ideellen) thermometrischen Minima und Maxima in allen Jahreszeiten der des barometrischen Maximum und Minimum.

8. Dem thermometrischen Maximum und Minimum folgen die Maxima und Minima des Wasserdampfdruckes. Auch sie oscilliren ums Jahresmittel, liegen im Sommer östlich und westlich, im Winter westlich und östlich vom Jahresmittel, in welchem sie während der Aequinoctien befindlich sind.

9. Der Druck der trocknen Luft verhält sich, wie der Druck der Luft überhaupt in Bezug auf die Wanderung der Maxima und Minima.

10. Seltenster Niederschlag (Wolken Regen Schnee etc.) häufigster heiterer Himmel ist im Jahresmittel nordnordöstlichen Winden, im Sommerhalbjahr mehr den nach Westen zugewandten, im Winterhalbjahr mehr den nach Osten zugewandten Winden eigen.

11. Der Wolkenzug geht dem unteren Winde, während er sich durch die Windrose dreht, im Sinne der Drehung voraus (meist nach rechts d. h. im Sinne des Drehungsgesetzes). Wie die Wolken ziehen, so wird sich unten der Wind wenden, die Winde verdrängen sich demnach in der Regel von oben her. Ist der Polarstrom der ablenkende, so schliefst der Wolkenzug sich mehr dem

Digitized by Google

untern (feuchtern), ist der Aequatorialstrom der ablenkende, mehr dem oberen (feuchteren) Winde an.

12. Bei ruhigem Zustande der Atmosphäre macht sich die Gränzregion zwischen unterm und oberm Strom am Himmel sehr häufig bemerkbar durch feine Niederschläge, deren Furchung, Streifung die Richtung des einen oder des andern oder beider Ströme erkennen lassen (Federwolken, Streifen, Schäfchen, schraffirte, karirte Wölkchen). Ihre Höhe entspricht demnach derjenigen, von welcher herab die obere Luft, sobald sie specifisch schwerer geworden ist als die untere, herabsinkt.

13. Die Geschwindigkeitscurve der Winde hat zwei Maxima im Jahresmittel, ein dem Polarstrom, und ein dem Aequatorialstrom angehöriges. Ersteres liegt etwa in NO, letzteres in WSW, also beide ein wenig verschoben gegen das barometrische Maximum und Minimum.

14. Wegen des Beharrungsvermögens der untern Luft tritt während der Drehung des Windes durch die Windrose die gröfste Geschwindigkeit des Aequatorialstroms erst dann ein, wenn er bereits seine ursprüngliche Richtung überschritten, das Barometer den tiefsten Stand verlassen; die gröfste Stärke des Polarstroms, wenn derselbe *seine* ursprüngliche Richtung überschritten und bereits das Barometer den höchsten Stand verlassen hat.

15. Die von Norden nach Süden fliefsende Luft bewegt sich im Mittel ebenso schnell, wie die von Süden nach Norden fliefsende.

16. Dagegen fliefst die westlich wehende Luft (um 1,2′ pro Sekunde) geschwinder, wie die östlich wehende; der Grund dieser Erscheinung ist die Rotation der Erde; wegen der gröfseren westlichen Drehungsgeschwindigkeit der obern Luftmassen, eilen dieselben herabsinkend der untern Luft in westlicher Richtung voraus.

17. Durch das in 16 erwähnte Vorrücken der herabsinkenden Luftmassen in westlicher Richtung werden

1) alle auf der Westseite der Windrose gelegenen Windstärke-Maxima vergröfsert, die auf der Ostseite gelegenen vermindert.

Digitized by Google

18. 2) Alle Maxima dem Westen genähert und dadurch im Jahresmittel die Verschiebung des Aequatorial-Maximum gegen das barometrische Minimum vermehrt, die des Polar-Maximum gegen das barometrische Maximum vermindert.

19. Der ostwestliche Landmeerwind bewirkt

1) dafs die Maxima der Windgeschwindigkeit, die im Jahresmittel in NO und WSW gelegen sind, während der kälteren Jahreshälfte mehr nach Ost und West zu, während der wärmeren mehr nach Nord- und Südwest zu hinrücken.

20. 2) Dafs die mittlere Geschwindigkeit der Winde im Winter überhaupt eine gröfsere ist, als im Sommer, indem dort die Mousson-Circulation der Polar-Aequatorialströmung mehr parallel, hier mehr entgegengesetzt ist.

21. Eine im Laufe des Jahres wechselnde moussonartige Circulation findet statt zwischen unserm Festlande und dem nördlichen Polarmeere. Dieselbe erreicht ihre höchste Intensität im späten Winter und Frühling einerseits, zu Ende Sommers und im Herbst andrerseits.

22. Dieselbe (wegen der Axendrehung der Erde von Nordnordost nach Südsüdwest und zurück fliefsend) bewirkt, indem sie der Pol-Aequatorialströmung parallel, während des Frühlings in gleicher, während des Herbstes in entgegengesetzter Richtung weht, ein abwechselndes zu diesen Zeiten besonders bemerkbares Stärker- und Schwächerwerden des Polarstroms, ein Stärkerwerden im Frühling, ein Schwächerwerden im Herbst.

23. In allen meteorologischen Vorgängen macht sich diese Circulation bemerkbar. Der Druck der trocknen Luft ist im Frühling bei Polarwinden gröfser als im Herbst.

24. Desgleichen bei denselben Winden der Thermometerstand im Frühling tiefer wie im Herbst.

25. Desgleichen der Druck des Wasserdampfes geringer.

26. Ebenso die Windgeschwindigkeit im Frühling gröfser als im Herbst.

Digitized by Google

27. Im Frühling herrschen nördliche Winde, im Herbst südliche Winde vor.

28. Die Richtung der unteren Strömung des Moussons wendet sich im Laufe des Jahres rückwärts durch die Windrose, ihr entsprechend die vorherrschenden Winde. Im Winter wehen vorwiegend östliche, im Frühling nördliche, im Sommer westliche, im Herbst südliche Winde.

Erklärung der graphischen Zeichnungen. Taf. III.

Fig. 5. Mittlerer Barometerstand bei den verschiedenen Richtungen *a* des Wolkenzuges, *b* der unten herrschenden Winde [1]).

Fig. 6. Mittlerer Barometerstand für die verschiedenen Winde; *a* im Winter, *b* im Sommer, *c* im Frühling, *d* im Herbst, *e* im Jahresmittel.

Fig. 7. Mittlere Wärme der Winde (in Graden Réaumur);
a im Januar
a' im Februar
b im Juli
c im April
d im October.
Die punktirten Linien stellen die Temperatur der Winde dar, wie sie seyn würden, wenn der Einfluss der Bewölkung und Insolation beseitigt ist.

Fig. 8. Einfluss der Bewölkung und Insolation auf die Wärme der Winde;
I für den Sommer, II für den Winter;
a Wärme der Winde bei gleichviel heiterem und trüben Himmel
b Wärme der Winde überhaupt
c Wärme der Winde bei heiterem Himmel
d Wärme der Winde bei trübem Himmel.

Fig. 9. Spannung des Wasserdampfes bei den verschiedenen Winden;

1) In den Fig. 5 — 13 sind die dem Polarstrom angehörigen Maxima oder Minima durch stärkere Striche, die dem Aequatorialstrom zugehörigen durch Punkte bezeichnet.

Digitized by Google

a im Winter
b im Sommer
c im Frühling
d im Herbst.

Fig. 10. Druck der trockenen Luft bei den verschiedenen Winden;
a im Winter
b im Sommer
c im Frühling
d im Herbst.

Fig. 11. Dauer des heitern Himmels, der Bewölkung und des Regens (Schnee, Hagel, Graupel) bei den verschiedenen Winden, ausgedrückt in Procenten der Zeit, während welcher jeder Wind überhaupt wehte;
Dauer der Bewölkung *a* im Winterhalbjahr
b im Sommerhalbjahr,
Dauer des heitern Himmels *c* im Winterhalbjahr
d im Sommerhalbjahr,
Dauer der Niederschläge *e* im Winterhalbjahr
f im Sommerhalbjahr.

Fig. 12. *a* Mittlerer Luftdruck der verschiedenen Winde im Jahresmittel
b Geschwindigkeit der Winde im Jahresmittel.

Fig. 13. Geschwindigkeit der Winde;
a im Winter
b im Sommer.

Fig. 14. Zeitdauer der Winde in den Jahreszeiten, die letzteren gleich 100 gesetzt;
W im Winter
F im Frühling
S im Sommer
H im Herbst.

Fig. 15. Zeit, während welcher in jedem Monat die verschiedenen Winde wehen. Die Höhe eines Feldes entspricht der Dauer von 150 Stunden.
Die punktirten Curven entsprechen unmittelbar den Beobachtungen.

Digitized by Google

XI. *Ueber die allotropischen Zustände des Schwefels; von G. Magnus.*

Vor Kurzem hat Hr. Mitscherlich gezeigt [1]) dafs die Verbindung von Schwefel mit einem Fette oder einem Oele, sich in Schwefel löst, und diesen aufserordentlich stark färbt, so dafs ein Theil Talg mit 3000 Theilen Schwefel erhitzt, eine intensiv rothe Masse liefert. Ich habe diese Versuche wiederholt und mich überzeugt, dafs nicht nur die Fette, sondern auch eine grofse Menge anderer Substanzen ähnliche Wirkungen hervorbringen. So färben namentlich aufser den Fetten noch sehr stark: *Stearinsäure*, *Paraffin*, *Wachs*, *Wallrath*, *Bergwachs* (*Ozokerit*); etwas weniger stark: *Colophonium*, *Mastix*, *Gutta percha*, *Caoutchouc*; noch weniger, aber noch ganz intensiv: *Bernstein*, *Zucker*, *Stärke*, *Baumwolle* u. a. m. Die letzteren wirken jedoch nur färbend, wenn sie in den bis 300° erhitzten Schwefel eingebracht und gut mit ihm durchgerührt werden.

Einige dieser Substanzen mögen noch geringe Mengen von Fett enthalten haben, von mehreren derselben wird man dieſs zwar nicht behaupten, allein man könnte glauben, dafs sie mit den fettigen Fingern berührt worden sind und dadurch färbend gewirkt haben. Um jedem Einwande der Art zu begegnen, habe ich einige Krystalle von weifsem Candiszucker in destillirtes Wasser gelegt, und nachdem die äufsere Schicht derselben aufgelöst war, durch Fliefspapier abgetrocknet, und ohne sie mit den Fingern zu berühren in den heifsen Schwefel gebracht, der durch zweimalige Destillation gereinigt war. Auch diese färbten ihn.

Die Farbe, welche der Schwefel durch Zucker, Stärke, Baumwolle u. dergl. m. annimmt, ist zwar mehr braun als

1) Journal für praktische Chemie Bd. LXVII, S. 369.

Digitized by Google

roth, aber die Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff zeigt stets die reine rothe Farbe.

Es geht hieraus hervor, dafs auch andere als fette Substanzen den Schwefel färben, und es kann daher die rothe Farbe desselben nicht dazu dienen, die Gegenwart eines Fettes zu erkennen. Es scheint, dafs sehr verschiedene Substanzen sich in höherer Temperatur so zersetzen, dafs ein gewisser Bestandtheil derselben sich mit dem Schwefel verbindet, und mit ihm jenen stark färbenden Körper bildet, von dem es mir indefs bis jetzt nicht gelungen ist, ihn von überschüssigem Schwefel zu trennen.

Die färbende Eigenschaft desselben ist so grofs, dafs nicht nur der Schwefel, den man mit den Händen berührt hat, durch das Fett, welches dadurch an ihn abgegeben ist, sich roth färbt, wenn er über 300° C. erhitzt wird, sondern dafs auch Schwefel, der mehrere Male bis 300° C. erhitzt, und jedes Mal ausgegossen worden ist, auch wenn man ihn gar nicht mit den Händen berührt hat, doch eine röthliche Farbe annimmt, die wahrscheinlich von Staubtheilchen herrührt, welche sich während des Erkaltens aus der Luft auf ihn absetzen, und bei dem neuen Erhitzen jene färbende Verbindung eingehen.

Durch diese Versuche bin ich auf einige die allotropischen Zustände des Schwefels betreffende Thatsachen geführt worden. Bei Feststellung derselben hatte ich mich der Unterstützung des Hrn. R. Weber, und zwar in solchem Maafse zu erfreuen, dafs diese Arbeit als eine von uns gemeinschaftlich ausgeführte betrachtet werden kann.

Erhitzt man gewöhnlichen gelben Schwefel bis 350° C. oder bis zu der Temperatur, bei welcher derselbe, nachdem er dickflüssig geworden ist, wieder anfängt dünnflüssig zu werden, und läfst ihn dann langsam erkalten, so ist er, wie bekannt, vollständig oder fast vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich. Damit er diefs sey, ist es übrigens gut, ihn während der Abkühlung wiederholt zu schütteln, weil sonst der an der Wand des Gefäfses be-

Digitized by Google

findliche zu schnell erkaltet, und dadurch in Schwefelkohlenstoff unlöslich wird.

Läfst man nämlich Schwefel, der bis 300° C. erhitzt worden ist, schnell erkalten, so löst er sich nicht mehr vollständig in Schwefelkohlenstoff, sondern hinterläfst, je nachdem die Abkühlung mehr oder weniger schnell erfolgt ist, einen gröfsern oder geringern Antheil ungelöst. Nimmt man die Abkühlung auf die Weise vor, dafs man den Schwefel als einen dünnen Strahl in kaltes Wasser gieſst, so dafs man den bekannten weichen Schwefel erhält, so hinterläfst dieser, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, einige und dreifsig bis einige und vierzig Proc. seines Gewichtes [1]).

Der lösliche Antheil des weichen Schwefels enthält aber noch *zwei* verschiedene Modificationen des Schwefels. Destillirt man nämlich einen Theil des Schwefelkohlenstoffs von dieser Lösung ab, und läfst dann die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt octaëdrischer Schwefel heraus. Nimmt man diesen aus der Flüssigkeit, und destillirt eine neue Quantität des Schwefelkohlenstoffs ab, so dafs man beim Erkalten eine neue Menge octaëdrischen Schwefels erhält, so bleibt bei Wiederholung dieser Operation schliefslich eine zähe Masse zurück, die sich zu Fäden ziehen läfst. Dieselbe enthält noch Schwefel. Ueberläfst man sie sich selbst, so verdunstet der Schwefelkohlenstoff und dann scheidet sich der Schwefel als eine krümliche Masse aus. Dieser Schwefel war offenbar noch leichter in Schwefelkohlenstoff löslich als der octaëdrische Schwefel, denn er hat sich erst nach diesem ausgeschieden, allein dennoch löst er sich, sobald er von dem Schwefelkohlenstoff getrennt worden, nicht wieder in demselben auf. Sollte die krümliche Masse, was bisweilen vorkommt, noch kleine

1) Hr. Ch. Sainte-Claire Deville giebt in seiner Abhandlung: *Des modifications du soufre sous l'influence de la chaleur et des dissolvants* (*Ann. de Chim.* 3. *Ser. XLVII*, 99) an, dafs er 35 Proc. darin gefunden habe.

Digitized by Google

Krystalle einschliefsen, so lösen diese sich auf, der krümlich abgeschiedene Schwefel aber ist unlöslich, selbst in kochendem Schwefelkohlenstoff.

Ist der weiche Schwefel, aus welchem die krümliche Masse dargestellt wird, nur *ein* Mal bis 300° C. erhitzt und ist jede Berührung mit den Fingern vermieden worden, so ist die krümliche Masse rein gelb. War hingegen der weiche Schwefel mehrmals geschmolzen und ausgegossen, so erscheint sie bald mehr bald weniger roth gefärbt. Deshalb ist sie früher als rother Schwefel von mir bezeichnet worden. Da sie in Schwefelkohlenstoff löslich ist, ein Mal aber von diesem Auflösungsmittel getrennt sich nicht wieder in demselben auflöst, so unterscheidet sie sich sowohl von dem löslichen, als von dem unlöslichen Schwefel und ist als eine besondere allotropische Modification anzusehen. Sie verhält sich in dieser Beziehung ganz wie die Kieselsäure, worauf ich auch bereits bei dem rothen Schwefel aufmerksam gemacht habe [1]). Mit Ausnahme der Farbe, die, wie erwähnt, schwanken kann, zeigt sie alle Eigenschaften welche von diesem angeführt worden sind. Wird sie geschmolzen und langsam abgekühlt, so verwandelt sie sich in gewöhnlichen löslichen Schwefel.

Von der Gegenwart dieser Modification scheint das auffallende Verhalten des schnell gekühlten weichen Schwefels abzuhängen. Läfst man nämlich den weichen Schwefel so lange liegen, bis er vollständig erhärtet und brüchig ist, wozu bekanntlich mehrere Tage erforderlich sind, so enthält er viel weniger von dieser Modification als im frischen weichen Zustande, wie sich diefs bei Vergleichung der Columnen 3 und 7 der folgenden Tabelle ergiebt, in welcher die Versuche zusammengestellt sind.

1) Diese Annalen Bd. XCII, S. 308.

Digitized by Google

Weicher Schwefel unmittelbar nach dem Erkalten mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen			Derselbe Schwefel vollständig erhärtet			
Grammes	lieferte unlöslich. Schwefel	lieferte krümlich. Schwefel	Grammes	lieferte nach Tagen	lieferte unlöslich. Schwefel	lieferte krümlich. Schwefel
71	—	5,32 pC.	71	4	—	0,84 pC.
48	33,82 pC.	2,48 »	33	7	36,36 pC.	1,57 »
106	38,49 »	5,07 »				
100	42,00 »	3,57 »	100	5	37,00 »	0,64 »
86	36,04 »	3,91 »	79	4	36,07 »	0,77 »
69	46,07 »	2,79 »	68	4	39,70 »	0,69 »

Ob bei der Umwandlung des weichen Schwefels in harten, der in ihm enthaltene krümliche sich in unlöslichen oder in löslichen Schwefel umwandele, mufs ich für jetzt unentschieden lassen. Zwar sollte man glauben, dafs sich diefs dadurch entscheiden lasse, dafs man die Menge des unlöslichen Schwefels der in dem weichen enthalten ist, vergleicht mit der in demselben Schwefel nach dem Erhärten vorhandenen Menge. Allein wie aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, lassen sich diese Bestimmungen nicht mit hinreichender Sicherheit ausführen, theils weil der unlösliche Schwefel wegen seiner porösen Beschaffenheit leicht etwas Schwefelkohlenstoff zurückhält, vorzugsweise aber weil man trotz aller angewandten Vorsicht nicht sicher ist, dafs der untersuchte erhärtete Schwefel genau bei derselben Temperatur ins Wasser gelangt, und genau unter denselben Umständen abgekühlt, also von derselben Beschaffenheit ist, wie der ihm entsprechende weiche.

Die Quantität des krümlichen Schwefels läfst sich zwar auch nicht vollkommen sicher bestimmen, aber doch annähernd genug um erkennen zu lassen, dafs die Menge desselben in dem weichen Schwefel beträchtlich gröfser als in dem erhärteten ist. Deshalb glaube ich annehmen zu dürfen, dafs die Biegsamkeit und Elasticität des weichen Schwefels auf der Anwesenheit dieser Modification beruht.

Diese Annahme wird dadurch noch wahrscheinlicher,

Digitized by Google

dafs auch sehr kleine Mengen anderer Beimischungen das Verhalten des Schwefels in ähnlicher Weise ändern. Ist nämlich der Schwefel durch eine der oben erwähnten Substanzen intensiv roth oder schwarz gefärbt, wozu nur 0,0003 seines Gewichts von Paraffin erforderlich ist, und man kühlt ihn, nachdem er bis 300° C. erhitzt worden, plötzlich ab, indem man ihn in kaltes Wasser oder auf eine kalte Platte gieſst, so bleibt er während längerer Zeit so weich und schmierig, dafs man die einzelnen Stücke zusammenkneten und zu einem Stück vereinigen kann. Dabei läfst er sich in lange dünne Fäden ziehen, und behält diese klebrige Beschaffenheit mehrere Stunden, oft während eines Tages. Ein Verhalten, das ich schon früher von dem schwarzen Schwefel beschrieben habe.

Aber nicht nur die Art des Erstarrens wird durch diese geringe Beimischung verändert, sondern auch im flüssigen Zustande verhält sich dieser Schwefel anders als der gewöhnliche, denn er wird zwar in höherer Temperatur dickflüssig, allein viel weniger als der gewöhnliche Schwefel.

Da die weiche und schmierige Beschaffenheit des schwarzen Schwefels von der Beimischung einer so geringen Menge einer fremden Substanz herrührt, so ist es auch wahrscheinlich, dafs die Biegsamkeit und Elasticität des gelben, sogenannten weichen Schwefels durch die geringe Menge des krümlichen Schwefels entsteht, welche er enthält.

Solche Veränderungen der Eigenschaften durch die Gegenwart von geringen Mengen fremder Substanzen sind gewifs nicht häufig; doch fehlt es nicht an einem Beispiel, und es braucht in dieser Beziehung nur an die Umwandlung des Eisens in Stahl erinnert zu werden.

Die verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels sind hiernach folgende:

1. *Prismatischer* Schwefel.
2. *Octaëdrischer* Schwefel.

Beide in Schwefelkohlenstoff löslich.

3. *Unlöslicher* Schwefel.
4. *Krümlicher* Schwefel, der in seinem frischen Zu-

Digitized by Google

stande in Schwefelkohlenstoff löslich ist, ein Mal ausgeschieden sich aber nicht wieder darin auflöst.

Dieser ist früher als löslicher und unlöslicher rother Schwefel von mir beschrieben worden. Wenn nämlich der weiche Schwefel auch nur die geringste Menge färbender Substanz enthält, so bleibt diese stets bei dem krümlichen Schwefel, weil sie, wie dieser, leichter als der gewöhnliche Schwefel in Schwefelkohlenstoff löslich ist, und daher sowohl in der Mutterlauge mit ihm zurückbleibt, als auch bei gänzlicher Entziehung des Schwefelkohlenstoffs ihm in fester Form anhaftet.

5. Der *schwarze* Schwefel, der, da er durch Beimischung fremder Substanzen entsteht, zwar nicht als ein allotropischer Zustand, wohl aber als eine besondere Modification des Schwefels zu betrachten ist, weil er sich nicht durch die Farbe allein, sondern auch durch die oben erwähnten Eigenschaften von den verschiedenen Zuständen des Schwefels unterscheidet.

XII. *Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte; von Dr. Gustav Jenzsch.*

Seit 1854 bediente ich mich stets mit Vortheil einer Methode zur Bestimmung der specifischen Gewichte, welche ich hier in der Kürze mittheile.

Man füllt ein kleines, mit gut eingeriebenem hohlen Glasstöpsel versehenes Flacon (wie solche Hr. Professor Danger in Paris anfertigen läfst) mit destillirtem Wasser, bringt es in ein metallenes (silbernes) becherförmiges Gefäfs und kocht dasselbe darin *unter* destillirtem Wasser so lange, bis sich keine Luftblasen mehr entwickeln. Man kühlt das Ganze bis zu einer beliebigen Temperatur ab, welche

Digitized by Google

man an einem zu diesem Zwecke angebrachten Thermometer abliest.

Das Wasser im Flacon mufs immer etwas *höhere* Temperatur besitzen, als unsere Finger einem Gegenstande mitzutheilen vermögen (z. B. 30° C.); denn aufserdem würde beim Abtrocknen des Flacons durch die Ausdehnung des in ihm enthaltenen Wassers ein Fehler entstehen. Wenn man das Gläschen aus dem Wasser genommen hat, trocknet man es gut ab und wiegt es.

Die Zeit, welche man vom Herausnehmen aus dem Wasser bis zum Wägen des Flacons brauchte, bemerkt man sich.

Das abgewogene Mineral bringt man in Form kleiner Stückchen in das zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllte Flacon und verschliefst es mit einem Stöpsel. Nun kocht man dasselbe in dem silbernen Gefäfse so lange unter destillirtem Wasser, bis sich im Innern des Gläschens keine Luftblasen mehr zeigen. Durch die Erwärmung dehnt sich natürlich das im Flacon enthaltene Wasser aus.

Da es sich aber nothwendiger Weise bei der Abkühlung des Silbergefäfses wieder zusammenzieht, so dringt ein entsprechendes Quantum des über der Oeffnung des Flacons stehenden Wassers in das Gläschen ein. Man erwärmt nun wieder und zwar so lange, bis das im Flacon enthaltene Wasser bis zu den obersten Rand desselben gekommen ist. Dann unterbricht man augenblicklich die Erwärmung und kühlt bis zu der oben notirten Temperatur ab. Man nimmt das Gläschen aus dem Wasser und trocknet es mittelst Filtrirpapier oder einem feinen leinenen Tuche vorsichtig ab und wägt es. Der Zeitunterschied zwischen dem Herausnehmen aus dem Wasser und dem Wägen mufs derselbe seyn, wie bei der ersten Wägung des Flacons mit destillirtem Wasser. Unterliefse man es, so könnte diefs leicht zu Fehlern Veranlassung geben, da das im Flacon befindliche Wasser durch die feine Oeffnung im Stöpsel immer etwas verdunstet.

Wendet man Flacons mit aufgeschliffenen Glaskappen

Digitized by Google

an, so bedarf man der angegebenen Vorsicht nicht. Besonders da ich mich überzeugte, dafs das im Flacon befindliche Wasser bei Bestimmung der specifischen Gewichte von Gesteinen meist eine milchige Trübung annimmt, von demselben aber bei Anwendung der oben beschriebenen Methode *kein* Tropfen verloren geht, so ziehe ich dieselben den übrigen jetzt gebräuchlichen Arten der specifischen Gewichtsbestimmung vor.

Bei erlangter Uebung ist es auch möglich, auf die hier angegebene Weise das specifische Gewicht pulverförmiger Substanzen mit grofser Schärfe zu bestimmen.

Aus den gefundenen Zahlenwerthen berechnet man auf bekannter Weise das specifische Gewicht der angewendeten Substanz für die Temperatur, bis zu welcher man abkühlte und reducirt dasselbe noch auf die gröfste Dichtigkeit des Wassers.

Die Figuren 9, 10, 11 Taf. II stellen im verjüngten Maafsstabe den einfachen Apparat vor, dessen ich mich bediene:

A (Fig. 9) ist das silberne innen vergoldete becher-förmige Gefäfs, mit destillirtem Wasser bis zur Linie *a* gefüllt;

B (Fig. 10) das kleine gläserne Flacon mit eingeriebenem hohlem Stöpsel;

C ein Gehänge von dünnem Platindraht, in welchem das Flacon steht; dasselbe dient zur Verbindung des aufserdem unvermeidlichen Anschlagens des Gläschens an die Wandungen und den Boden des silbernen Gefäfses während des Kochens;

D (Fig. 11) eine einfache Spirituslampe, welche nach Belieben dem silbernen Gefäfse genähert, oder von demselben entfernt werden kann;

E (Fig. 9) ein Thermometer.

Digitized by Google

XIII. *Ueber die Temperatur-Abnahme in den Luftschichten; vom Hauptmann von Seydlitz.*

(Nachtrag zum Aufsatze in Heft V [1]).)

Bei der Bestimmung der mittleren Höhen der Atmosphäre im angeführten Aufsatz wurde vorausgesetzt, dafs alle über einander liegenden Luftatome im Durchschnitt gleiche Wärmemengen haben, dafs also die Gleichgewichtstemperaturen mit den Drucktemperaturen zusammenfallen.

Sind die Drucktemperaturen nicht die Gleichgewichtstemperaturen, so müssen in einer Atmosphäre, in welcher anfänglich jedes Atom gleiche Wärmemenge hatte, so lange Bewegungen stattfinden, bis die Wärmequellen und die Mittheilung der Wärme durch Contact eine den Gleichgewichtstemperaturen entsprechende ungleiche Vertheilung der Wärme an die Luftatome herbeigeführt haben. Sind dagegen die Drucktemperaturen zugleich die Gleichgewichtstemperaturen, so wird jede ungleiche Vertheilung der Wärme an die Luftatome Bewegungen verursachen, bis die gleiche Vertheilung hergestellt ist.

Bemerkenswerthe Ursachen solcher ungleichen Vertheilung sind die Absorption von Sonnenstrahlen durch die obern Luftschichten und die Absorption von Erdstrahlen durch die untern Luftschichten, von welchen beiden Ur-

1) In jenem Aufsatze ist für die Schallgeschwindigkeit in der Luft der Buchstabe γ statt v gedruckt worden. Bei der Betrachtung des Experiments von Désormes und Clément haben sich Rechen- und Schreibfehler eingeschlichen. Es mufs heifsen:

$w = 1^{0},3465$ statt $1^{0},3379$

ferner: $x = 0^{0},0182$ statt $0,0018$

$t_1 = t + w + x = 286^{0},7147$ statt $286^{0},8897$

Differenz $0^{0},5622$ statt $0,^{0}3872$.

War die Luft nicht völlig trocken, so wird die Differenz auch durch diese Ursache noch kleiner. Man möge übrigens diese Differenz mit der vergleichen, welche sich beim pneumatischen Feuerzeug ergiebt, wo die Luft im Augenblicke der Entzündung des Schwammes (288° Centes) ungefähr auf den 5. Theil ihres Volumens zusammengedrückt ist.

Digitized by Google

sachen man aber vernehmen kann, dafs sie sich in ihren Wirkungen einer ungleichen Wärme-Vertheilung an die Atome im Durchschnitt nahezu aufheben. Die gegenseitige Durchstrahlung der Drucktemperatur mäfsig erwärmter Luftschichten kann die Drucktemperaturen nicht stören, ihre Wirkung ist im Gegentheil die Wiederherstellung von Drucktemperaturen. Ob nun die Contact-Wärme sich eben so verhält, diese Frage bedarf einer nähern Untersuchung, welche zu wichtigen Resultaten führt.

Man denke sich eine Drucktemperatur mäfsig erwärmter Atmosphäre, dabei vertical wie horizontal im Gleichgewicht, also die untere Lufttemperatur überall gleich und constant. Nach der Theorie, welche im angeführten Aufsatz entwickelt ist, hat die Wärme das Bestreben, sich im Raume gleichmäfsig zu vertheilen, und es entsteht die Frage nach der Geschwindigkeit der Vertheilung.

Die natürlichste Annahme ist, dafs das Bestreben der Wärme, sich auszudehnen, ihrer Menge proportional sey, dafs also die Wärmemenge in der Raumeinheit das sey, was für eine tropfbar flüssige Masse die Druckhöhe ist, und man möge auch vorläufig die fernere Analogie gelten lassen, dafs die Geschwindigkeit, mit welcher die Wärme aus einem Raum mit der Wärmemenge w_1 in der Raumeinheit in einen Raum mit der geringern Wärmemenge w in der Raumeinheit überströmt, proportional sey $\sqrt{w_1} - \sqrt{w}$, also auch proportional $t_1 - t$, unter t_1 und t die entsprechenden Temperaturen verstanden.

Dann ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Contact-Wärme durch die einem Breitengrade entsprechenden Schichtflächen-Elemente der Atmosphäre hindurchströmt:

$$(1) \qquad v = -n\frac{dt}{dx} = \frac{pg}{3a},$$

wobei n eine Constante bedeutet, und die Gleichung (10) i. a. A. herangezogen ist, und die Wärmemenge, welche ein Schichtelement an das nächst darüber befindliche in der unendlich kleinen Zeit dz abgiebt:

Digitized by Google

$$(2) \qquad dw = \frac{n}{3a} g F dz,$$

so wie der Wärme-Zuwachs oder Verlust eines Elements in der Zeit dz;

$$(3) \qquad dW_{\Delta} = \frac{n}{3a} \frac{d(gF)}{dx} dz$$

unter F das Schichtflächen-Element des Breitengrades in der Höhe x verstanden.

Weil die Expansiv-Kraft $e = at$ jedes Luftatom aufwärts, d. h. vom Mittelpunkt der Erde hinweg zu treiben strebt, die Schwere g dagegen dasselbe gegen diesen Punkt hinzieht, so müssen die Gleichgewichtstemperaturen in Bezug auf die lineare Ausdehnung des Schichtflächen-Elements die Gleichung erfüllen:

$$(4) \qquad \frac{1}{V\gamma} = \frac{mt}{g}$$

unter m eine Constante und unter γ die Dichtigkeit verstanden, und da die Gleichgewichtstemperaturen mit den Drucktemperaturen zusammenfallen sollen, nach Gl. (6) i. a. A.:

$$\frac{1}{V\gamma} = \frac{m m_1 V\gamma}{g},$$

folglich

$$(5) \qquad \frac{m_2}{\gamma} = F = \frac{m m_1 m_2}{g}.$$

Sonach ist, wenn die Gewichtstemperaturen mit den Drucktemperaturen zusammenfallen, laut Gleichung (2) $\frac{dw}{dz}$ für alle über einander liegenden Schichtflächen-Elemente constant und deshalb

$$\frac{dW_{\Delta}}{dz} = 0$$

d. h. die Strömung der Contact-Wärme stört diese Temperaturen nicht.

Der Natur flüssiger Massen zufolge müssen nun aber als zweite Gleichgewichtsbedingung alle Schicht-Elemente

Digitized by Google

einer Niveau-Schicht umgekehrt ihren Schweren proportional seyn [1]).

Ueber den Polen fallen die Schichtflächen-Elemente mit concentrischen Kugelflächen-Elementen zusammen, verhalten sich also wie die Quadrate ihrer Entfernungen vom Mittelpunkt, und weil, abgesehen von der Attraction der Atmosphären-Masse und der Abplattung des Erdkörpers, die Schweren über den Polen sich wie die Quadrate jener Entfernungen umgekehrt verhalten, so verhalten sich die über den Polen liegenden Schichtflächen-Elemente wie ihre Schweren umgekehrt; somit gilt dieſs auch für alle über einander liegenden Schichtflächen-Elemente jeden Breitengrades.

Hieraus und aus den Gleichungen (1) bis (6) ergeben sich folgende zwei wichtigen Sätze:

1) Für die Erdatmosphäre sind die Gleichgewichtstemperaturen den Quadratwurzeln der Dichtigkeiten nahezu proportional.
2) Soll das Gleichgewicht durch die Contact-Wärme nicht gestört werden, so muſs die Geschwindigkeit der Wärme-Ausgleichung proportional der Differenz der Temperaturen seyn.

Stellt man sich endlich den Vorgang der gegenseitigen Durchstrahlung diathermaner Körper vor, so gelangt man zu dem Schluſs, daſs die Gleichgewichtstemperaturen mit den Drucktemperaturen nahezu zusammenfallen müssen, wenn die gegenseitige Durchstrahlung der Luftschichten, welche Drucktemperaturen herbeizuführen strebt, das Gleichgewicht nicht merklich stören soll.

Schliefslich möge hier noch eine Betrachtung ihre Stelle finden, welche ebenfalls zur Gleichung (6) i. a. A. führt.

Man denke sich die Erde als eine homogene Kugel, ohne Rotation und um sie eine homogene, nicht attractive und nicht comprimirbare Masse von gleicher Temperatur als Kugelschicht herumgelegt, so kann man sich diese Masse

1) Vergl. Gleichung (3) mit der Berücksichtigung, daſs in einer Niveau-Schicht gleiche Dichtigkeit und gleiche Temperatur herrschen muſs.

Digitized by Google

in unendlich viele concentrische Schichten zerlegt vorstellen. Wird die Masse nun plötzlich zu einer expansibeln und dem Mariotte'schen Gesetz unterworfenen Flüssigkeit, so entsteht zur Herstellung von Schichten verschiedener Dichtigkeit eine Bewegung, und man ist zu der Annahme berechtigt, dafs diese Bewegung die denkbar einfachste seyn wird.

Die einfachste Bewegung ist aber die, dafs ein (unterer) Theil der Schichtflächen sich zusammen zieht, ein (oberer) Theil sich ausdehnt; ein Uebergehen von Atomen einer Schichtfläche in andere bei diesem Vorgang wäre nicht mehr die denkbar einfachste Bewegung. Die Schichtflächen werden sich also wie ihre Dichtigkeiten umgekehrt verhalten, d. h.

$$\gamma = \frac{n}{(r+x)^2}$$

unter n eine Constante, unter r den Radius der Erdkugel und unter x die Höhe der Schicht über der Oberfläche dieser Kugel verstanden.

Man hat auch die Schwere;

$$g = \frac{m}{(r+x)^2}$$

m eine zweite Constante, und die Fundamental-Druckgleichung:

$$dp = a\,d(\gamma t) = -\gamma g\,dx$$

wird zu:

$$a\,d\left(\frac{n}{(r+x)^2}\,t\right) = -\frac{nm}{(r+x)^4}\,dx,$$

folglich

$$dt = \left(\frac{2t}{r+x} - \frac{m}{a(r+x)^2}\right)dx,$$

folglich

$$t = \frac{m}{a(r+x)},$$

also

$$\frac{t^2}{\gamma} = \frac{m}{na}.$$

Digitized by Google

XIV. *Die Wellenlänge der brechbarsten und der auf Jodsilber chemisch wirkenden Strahlen;* *von W. Eisenlohr.*

(Briefliche Mittheilung.)

Als Nachtrag zu der Ihnen übersandten Abhandlung über die Wellenlänge der brechbarsten Strahlen [1]), sende ich Ihnen hiebei einige Photographien der Beugungsspectra, wie sie sich selbst in einem Abstand von $\Delta = 5{,}58$ Meter vom Objectiv des Gitters auf einer Jodcollodium-Silberschicht abgebildet haben.

1) In dieser Abhandlung (Ann. Bd. 98 Heft 3) sind folgende Schreib- und Druckfehler zu verbessern:

S. 357 Z. 12 v. u. statt $de - db \sin\psi$ liefs $de = db \sin\psi$

S. 358 Z. 1 u. 2 v. u. statt $\frac{a}{m+1}$ lies $\frac{a}{n+1}$

S. 359 in den zweiten Ausdrücken für y_1, y_2, y_{n+1} müssen die mit $\frac{p}{\sqrt{2}}$ multiplicirten Gröfsen respective heifsen:

$$\sin V_1 \cos i - \cos V_1 \sin i + \sin V_2 \cos i - \cos V_2 \sin i$$
$$\sin V_1 \cos(i+u) - \cos V_1 \sin(i+u) + \sin V_2 \cos(i+u) - \cos V_2 \sin(i+u)$$
$$\sin V_1 \cos(i+nu) - \cos V_1 \sin(i+nu) + \sin V_2 \cos(i+nu) - \cos V_2 \sin(i+nu)$$

S. 360 mufs es in dem ersten Ausdruck für $\Sigma(y_{n+1})$ respective heifsen

$$\sin V_1 \cos(i+\tfrac{1}{2}nu) - \cos V_1 \sin(i+\tfrac{1}{2}nu) + \sin V_2 \cos(i+\tfrac{1}{2}nu) - \cos V_2 \sin(i+\tfrac{1}{2}nu)$$

und

$$\sin(V_1 - i - \tfrac{1}{2}nu),\ \sin(V_2 - i - \tfrac{1}{2}nu)$$

S. 361 Z. 8 v. u. statt g lies g_1

S. 362 Z. 11, 12 u. 19 v. o. statt g lies g_1

S. 363 Z. 7 v. u. statt $(x+1)\frac{\pi e}{\lambda}\sin\psi$ lies $(x+1)\sin\left(\frac{\pi e}{\lambda}\sin\psi\right)$

S. 364 Z. 15 v. u. statt $= i$ lies $= 1$

S. 365 Z. 11 v. o. ist $\lambda = e.\frac{D}{B}$ auszustreichen.

Ferner mufs auf der Kupfertafel IV Fig. 3 der Raum von H bis r in beiden Spectris *hell* oder wenigstens *grau* seyn.

Digitized by Google

Auf der Photographie Nr. 1 (diese ist, so gut es sich thun liefs auf Fig. 1 Taf. IV in Kupferstich wiedergegeben P.), erscheint das Bild des Spaltes *S*, welcher nur $\frac{1}{2}^{mm}$ breit war und auch im Bilde nicht breiter erscheinen sollte, unter der Breite von 2^{mm}. Bei Nr. 2 und Nr. 3 hatte ich um feinere Linien zu erhalten, den Spalt auf $\frac{1}{4}^{mm}$ verengt; die Bilder desselben sind 1^{mm} breit geworden.

Weil die Intensitäten des Lichtes in der Spaltöffnung, beim ersten, zweiten und dritten Spectrum sehr verschieden sind, und sich für *homogenes* Licht ohngefähr wie die Zahlen 62, 25, 9, 1 verhalten, so mufs bei einer solchen Dauer des Lichteindruckes, bei welcher das dritte Spectrum auf der Collodiumschicht gerade noch erkennbar wird, wie in Nr. 1, das zweite Spectrum nach dem technischen Ausdruck schon halb, das erste und der Spalt ganz verbrannt erscheinen. So sieht man denn auch in dem dritten Spectrum aufser den Linien *G* und *H* noch mehrere andere dazwischen liegende Linien wie *h* sehr deutlich, während die Stellen jenseits *H*, welche zum unsichtbaren oder ultravioletten Licht gehören, schwächere Spuren ihrer Wirkung zeigen. Auf dem zweiten Spectrum von Nr. 1 sind dagegen zwischen *G* und *H* keine untergeordneten Linien sichtbar. Desto mehr ist der brechbarste Theil dieses Spectrums ausgebildet. Seine Begränzung auf der Seite gegen den Spalt hin ist aber nicht scharf. Im ersten Spectrum von Nr. 1 sind keine Linien sichtbar; aber die Begränzung auf der Seite gegen die Mitte wie nach aufsen ist sehr scharf und bestimmt.

Aus der Abwesenheit aller Linien im ersten Spectrum von dem Bilde Nr. 1 und eines Theils derselben im zweiten Spectrum, so wie aus der Breite des Spaltbildes geht hervor, dafs das Licht da, wo es zu lange wirkt, auch seitlich eine Zersetzung des Jodsilbers hervorbringt und dafs darum das erste Spectrum etwas breiter ist, als es bei kürzerer Dauer des Lichteindruckes seyn würde. Diefs zeigt sich in der That auch bei den zwei anderen Photographien, bei welchen nur das zweite Spectrum mit seinen Linien erzielt wurde.

Digitized by Google

Wenn man nun den Abstand der Gränze des brechbarsten Lichtes von der Mitte des Spaltbildes oder δ im ersten Spectrum mit u_1, im zweiten u_2 und im dritten mit u_3 bezeichnet und ebenso den Abstand der wenigst brechbaren, auf das Jodsilber noch wirkenden Strahlen durch s_1, s_2, s_3 und den der Linien H und g durch H_1, H_2, H_3, g_1, g_2, g_3 ausdrückt, so hat man nach den mitfolgenden photographischen Bildern folgende Zahlen in Millimetern:

Bild Nr.	u_1	u_2	s_1	s_2	H_1	H_2	H_3	g_1	g_2	g_3
1	51	104	64,5	129	—	117	175,5	—	127	190
2	52	106	64,5	127,5	58,3	117	—	63,5	127	—
3	52,5	—	64,2	127,5	58,3	117	—	63,5	127	—

Das deutlichste Bild vom ersten Spectrum enthält No. 3, vom zweiten Nr. 2, vom dritten Nr. 1. Nimmt man darum aus obiger Tabelle diejenigen Zahlenwerthe, welche, mit Berücksichtigung der durch allzu lange Dauer des Lichteindrucks erfolgten seitlichen Verbreitung, der Wahrscheinlichkeit am meisten entsprechen, so wird nach dem Bild

Bild Nr.	u_1	u_2	s_1	s_2	H_1	H_2	H_3	g_1	g_2	g_3
3	52,5	—	64,2	129	58,3	117	—	63,5	127	—
2	—	106	64,2	—	58,3	117	—	63,5	127	—
1	—	104	64,5	—	—	117	175,5	—	127	190

Benutzt man nur die am meisten übereinstimmenden Werthe dieser Tabelle, so ist der wahrscheinlichste Werth von

u_1	u_2	s_1	s_2	H_1	H_2	H_3	g_1	g_2	g_3
52,5	105	64,5	129	58,5	117	175,5	63,5	127	190,5

Daraus ergeben sich die Werthe der entsprechenden Wellenlängen λ nach der Formel

$$n\lambda = e \sin \psi,$$

Digitized by Google

da tang $\psi = \frac{\delta}{\Delta}$ so ist z. B. für u_1 die Wellenlänge

$$\lambda_u = \frac{0{,}0375 \cdot 52{,}5}{5580} \text{ Millim.};$$

weil man für tang ψ, bei der Kleinheit der Winkel, sin ψ setzen kann und bei meinem Beugungsgitter $e = 0{,}0375^{mm}$ ist. Auf gleiche Art ergeben sich aus obigen Zahlen durch Rechnung folgende Wellenlängen:

für $u = \lambda_u = 0{,}000354$ Millim.
$s \quad \lambda_s = 0{,}000433$
$H \quad \lambda_H = 0{,}000395$
$g \quad \lambda_g = 0.000427.$

Fraunhofer hat für H, $\lambda = 0{,}000396$, für g aber $\lambda = 0{,}000429$ und nach meiner frühern Mittheilung ist die Wellenlänge der letzten brechbarsten Strahlen $= 0{,}000354^{mm}$.

Aus dieser Uebereinstimmung folgt, dafs man mit Hülfe meiner Methode die Wellenlängen zu bestimmen, annehmen kann, dafs die *Gränze der unsichtbaren brechbarsten Strahlen zugleich die eine Gränze der chemisch auf das Jodsilber wirkenden Strahlen ist, und dafs die andere Gränze der weniger brechbaren auf das Jodsilber wirkenden Strahlen ebenso bestimmt und scharf ist als die erste.* Beide fallen zwischen die Wellenlängen 0,000354 und $0{,}000433^{mm}$. Diese scharfe Begränzung hat man schon nach Müller's Mittheilung in den Annalen Bd. 97, S. 137 vermuthen müssen. Sie ist für die auf Jodsilber wirkenden Sonnenstrahlen zur Gewifsheit geworden. Ob sie für alle Gattungen von Licht dieselbe sey, habe ich noch nicht untersuchen können. Nach Crookes Beobachtungen (Annalen Bd. 97, S. 617), wo die Zerlegung des Lichts durch ein Prisma hervorgebracht wurde, sollen die chemisch wirkenden Strahlen im Gaslicht an eine andere Stelle des Spectrums fallen, als im Sonnenlicht. Auch sollen nach ihm die Strahlen zwischen F und G, die auf Jodsilber keine Wirkung haben, das Bromsilber desto besser zersetzen. Darüber werde ich, so bald es meine Zeit gestattet, ebenfalls mit Hülfe des Beugungsspectrums Versuche anstellen.

Digitized by Google

Einstweilen scheint es mir, dafs man bei den Wirkungen des durch Brechung entstandenen Spectrums vorsichtig seyn mufs, weil darin auch reflectirte Strahlen vorkommen. Einstweilen also ist es nur gewifs, dafs die Gränzen der auf Jodsilber wirkenden Sonnenstrahlen bestimmt sind, und diese scharfe Begränzung ist gewifs im höchsten Grad auffallend und ein Anhaltpunkt für die chemische Wirkung.

Die Intensität der chemischeu Wirkung auf Jodsilber ist zugleich zwischen den Linien *G* und *H*, also bei Lichtwellen von 396 bis 429 Milliontel-Millimetern, am gröfsten und fast gleichförmig. Sie nimmt aber von 429 bis 433 rasch, von 396 bis 354 langsam ab, welches wohl auch von der grofsen Anzahl der dunkeln Linien herrühren mag, die Stokes mit *l*, *m* und *n* bezeichnet hat.

Aus meinen bis jetzt auf ähnliche Art angestellten Versuchen scheint eine ebenso bestimmte Gränze für die Wärmewirkung des Lichtes zu bestehen; ich habe aber diese Untersuchung noch nicht weit genug fortführen können.

Die Brechung der auf Chininpapier oder andern fluorescirenden Körpern aufgefangenen Beugungsspectra, durch ein vor das Auge gehaltenes Prisma bietet ebenso schöne als interessante Erscheinungen dar. Befinden sich z. B. die Spectra in horizontaler Linie und hält man das Prisma, mit der brechenden Kante nach unten, horizontal vor das Auge, so erscheinen alle Spectra, in Folge der verschiedenen Brechbarkeit des farbigen Lichtes, gekrümmt und gänzlich von einander getrennt, selbst da, wo sie, ohne Prisma betrachtet, über einander gehen. Von der tiefsten Stelle im violetten Theil geht zugleich ein schwach leuchtendes Spectrum, ohngefähr von der Breite des Zwischenraums zwischen *u* und *g* vertical hinauf, welches oben roth und unten blau ist. Dieses Spectrum ist natürliche Folge des durch die Fluorescenz in weifs umgewandelten Lichtes der brechbarsten Strahlen. Durch die Schönheit dieser Erscheinungen kam ich auf den Gedanken auch die *Zerlegung der Beugungsspectra* objectiv darzustellen. Ich brachte deshalb dicht hinter dem Objectivglas, welches zur Projicirung

Digitized by Google

der Beugungsspectra auf die in den Annalen Bd. 98, S. 353 von mir beschriebene Art diente, also auf der Seite gegen den Schirm, ein Flintglasprisma an, dessen brechende Kante senkrecht zu den Linien im Gitter war und drehte es so, dafs die Ablenkung der Strahlen ein Minimum wurde. Das entstandene Bild fing ich auf einem 2,5 Meter ins Geviert haltenden Schirm auf. Sind die Gitterlinien horizontal, so müssen die Beugungsspectra in einer verticalen Linie liegen. Auf dem Schirm erschien in diesem Fall das Bild des Spalts als ein langes gerades und horizontales Spectrum von glänzenden Farben. Sowohl über als unter diesem Spectrum erschienen noch 14 bis 15 immer schwächer werdende Spectra, welche in Folge der verschiedenen Brechbarkeit und Lage gekrümmt waren. Durch eine gehörige Verstellung des Prisma gegen die Mitte des Gitters brachte ich es dahin, dafs vertical vor dem rothen Theil des mittelsten Spectrums, durch Reflexion von der Vorderfläche des Prismas das unzerlegte ursprüngliche Beugungsspectrum auf den Schirm fiel. So erscheinen beide Bilder, das directe und das zerlegte, neben einander. Das Ganze bietet schon an und für sich einen prächtigen Anblick, der sich ohne Abbildung nicht wohl beschreiben läfst; als ich nun auch noch dieses Bild auf fluorescirendem Papier auffing, verlängerten sich die Schweife der innersten Spectra in lange weifse Streifen, die das Daseyn des unsichtbaren Lichtes in jedem einzelnen verriethen. Geschickte Photographen fänden hier ein reiches Feld für ihre Thätigkeit, und ich glaube, dafs das Beugungsspectrum wegen der verschiedenen Intensitäten seiner Theile für sie von grofsem Nutzen seyn kann.

Das Beugungsgitter ist fortan, wie es mir scheint, auf die angegebene Art benutzt, in Verbindung mit einem guten Objectivglas ein für den Physiker unentbehrlicher Apparat, und macht in vielen Fällen den mit Uhrwerk versehenen Heliostat ganz entbehrlich; denn indem der zweite Spalt und das Gitter unverrückt stehen bleiben, und der gewöhnliche Heliostat nur von Zeit zu Zeit wieder ge-

Digitized by Google

richtet werden mufs, fallen die feinsten dunkeln Linien stets genau auf dieselbe Stelle des Schirms. Davon kann man sich durch die zweite Photographie am besten überzeugen. Ich hatte dazu absichtlich so unempfindliches Collodium genommen, dafs das negative Bild drei Minuten brauchte. Dazwischen wurde der Heliostat nur 5 oder 6 Mal wieder gerichtet, und dennoch sind die Linien im zweiten Spectrum so scharf und rein, wie man sie kaum im Fernrohr sieht. Man kann darum auf dieser Photographie mit Hülfe eines Handzirkels und der obigen Formel die Wellenlänge so genau bestimmen, wie sie Fraunhofer gefunden hat; denn die unbedeutenden Unterschiede rühren wahrscheinlich nur von einem kleinen Fehler in der Messung des Abstandes *e* zweier Gitteröffnungen her.

Carlsruhe, im Juni 1856.

XV. *Untersuchung über den Sauerstoff im activen Zustand; von Hrn. A. Houzeau.*

(*Compt. rend. T. XLIII, p.* 34. Auszug aus einer zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand. Siehe die erste in den Annalen Bd. 95, S. 484.)

Ist der oxydirende Stoff des Hrn. Schönbein identisch mit dem activen Sauerstoff, oder, besser gesagt, bildet nicht das Ozon, welchen Ursprungs es auch sey, einen und denselben Körper mit dem activen Sauerstoff, welchen das Bariumhyperoxyd unter Einfluss der concentrirten Schwefelsäure ausgiebt? Dieſs ist der Gegenstand der zweiten Abhandlung, welche ich dem Urtheile der Akademie unterwerfe.

Die neuen Untersuchungen, welche ich im Laboratorio des Hrn. Boussingault verfolgt habe, und die, ihren Hauptresultaten nach, im December 1855 durch die Vor-

Digitized by Google

träge im *Conservatoire des Arts et metiers* bekannt geworden sind, beweisen:

1. Dafs das Ozon, aus welcher Quelle es auch stamme, alle Eigenschaften des activen (*naissant*) Sauerstoffs besitzt, wie es in den *Comptes rendus* der Akademie von 1855 (Ann. Bd. 95, S. 484) aus einander gesetzt worden ist.

2. Dafs das Ozon, auf welche Weise es auch bereitet seyn möge, einerlei Beschaffenheit mit dem aus dem Bariumhyperoxyd dargestellten Sauerstoff besitzt, d. h. dafs es immer ein und derselbe einfache Körper ist, Sauerstoff in einem eigenthümlichen Molecularzustand.

Diese zweite Folgerung beruht auf nachstehenden, durch Synthese und Analyse scharf festgestellten Thatsachen.

I. Reiner und durch die bekannten Mittel möglichst vollkommen getrockneter Sauerstoff wird riechend und activ, wenn man ihn, eingeschlossen in eine mit zwei Platindrähten versehene Glaskugel, einer Reihe von elektrischen Funken aussetzt (Wiederholung der Versuche von Marignac und De la Rive, von Fremy und Ed. Becquerel).

II. Reiner und trockner Sauerstoff, eingeschlossen in eine Glaskugel, und in Gegenwart von ätzendem Baryt oder wasserfreier Phosphorsäure, die in einem leichten Flaum auf die Innenwand besagter Kugel ausgestrichen ist, abwechselnd der Wirkung der Elektricität und der Wärme ausgesetzt, erlangt, verliert, und erlangt abermals alle bekannten activen Eigenschaften.

III. Das Ozon, aus welcher Quelle es auch stammen möge, bildet niemals Wasser, wenn es in Gegenwart von Glasstücken oder *Kupferoxyd*, bis zur dunklen Rothgluth und selbst darüber erhitzt wird.

Folglich enthält das Ozon kein Wasser, folglich ist es nicht ein Wasserstoffhyperoxyd, wie es Hr. Baumert scheint bewiesen zu haben.

Aber ist nicht der Stickstoff, wie man gesagt hat, ein Bestandtheil des Ozons? Nein, denn:

I. Destillirtes Wasser, dafs von freiem oder gebunde-

Digitized by Google

nem Stickstoff ganz frei ist, giebt nicht allein immer Ozon, wenn es, nach Ansäuerung mit reiner Schwefelsäure, auf ein Fünfzehntel seines ursprünglichen Volums reducirt wird (Bestätigung eines Versuchs der HH. Marignac, Fremy und E. Becquerel), sondern auch die Ozonmenge, die es unter diesen Umständen liefert, wird die doppelte und selbst dreifache von der, welche es zu Anfange seiner Zersetzung liefert.

II. Das riechende Gas der Elektrolyse wird, wenn es recht rein ist, von Kali und von Pyrogallussäure ohne wahrnehmbaren Rückstand absorbirt.

III. Dasselbe geschieht mit dem riechenden Gase, dessen activer Theil zuvor durch Jodkalium oder Silber absorbirt worden ist. Dieſs zeigt an, daſs das Ozon bei seiner Fixation, nicht in einem assimilirbaren und in einem anderen unassimilirbaren Stoff zerlegt wird, wie es z. B. mit dem Stickstoffoxyd gegenüber dem Kalium der Fall ist.

IV. Das bei der Fixation des Ozons durch metallisches Silber gebildete Silberoxyd verliert durch Glühen genau eben soviel an Gewicht als das Silber bei seiner Oxydation gewonnen hat; und der wägbare Stoff, der sich unter diesen Umständen entwickelt, kann wiederum durch erhitztes Kupfer fixirt werden, welches dabei genau eben soviel an Gewicht zunimmt, als das Silber anfänglich zugenommen hat.

Bei einem Versuche z. B. absorbirte das Silber 11,5 Milligrm. Ozon und lieferte 11,1 Milligrm. gewöhnlichen Sauerstoff, von welchem das zuvor erhitzte Kupfer 11,7 Milligramm aufnahm.

Im Widerspruch mit den Angaben früherer Arbeiter beweisen diese Thatsachen überreichlich, daſs das Ozon weder Stickstoff noch Wasserstoff enthält; und da einige Versuche, die zu diesem Schlusse führen, nur die Wiederholung derjenigen sind, welchen der active (entstehende) Sauerstoff unterworfen wurde, so kann eine Ungewiſsheit über die vollständige Einerleiheit beider oxydirender Stoffe nicht länger bestehen. Ueberdieſs findet man auch Spuren

Digitized by Google

dieser Analogie in den fast ähnlichen Charakteren, welche die Volta'sche Wasserzersetzung und die Reaction der Schwefelsäure auf Bariumhyperoxyd bei der Erzeugung des activen Gases darbieten. So wie nämlich der entbundene active Sauerstoff nicht proportional ist der Menge des angewandten Bariumhyperoxyds und seine Erzeugung abnimmt in dem Maafse als die Wässerung der Schwefelsäure zunimmt oder die Temperatur sich (von einer gewissen Gränze ab) mehr erhöht, ebenso ist es in dieser Abhandlung und durch noch genauere numerische Rechnungen bewiesen, dafs die insgemein so eigensinnige Darstellung des Ozons durch Elektrolyse des Wassers bei ungeänderter Gröfse und gegenseitiger Entfernung der Elektroden den folgenden drei Sätzen unterliegt:

1. Bei wenig geänderter Zusammensetzung und Temperatur der elektrolytischen Flüssigkeit wächst der Gehalt des riechenden Gases an activem Sauerstoff mit der Intensität der Batterie, ist aber nicht proportional dieser Intensität. Eine elektrolytische Flüssigkeit, welche mit 8 Bunsen'schen Elementen 1,95 Milligrm. des activen Gases gab, lieferte, in einem gleichen Volume Sauerstoff, mit 80 solchen Elementen 4,29 Milligrm. davon.

2. Werden Intensität der Batterie und Zusammensetzung der elektrolytischen Flüssigkeit wenig geändert, so nimmt der Gehalt des riechenden Gases an activem Sauerstoff ab mit Erhöhung der Temperatur der elektrolytischen Flüssigkeit.

3. Wenn die Temperatur der elektrolytischen Flüssigkeit und die Intensität der Säulen sich wenig ändern, wächst der Gehalt des riechenden Gases an activem Sauerstoff mit der Menge der hinzugefügten Schwefelsäure, scheint aber derselben nicht proportional zu seyn [1]).

In dieser Beziehung stimmen meine Versuche mit den unter anderem Gesichtspunkt angestellten des Hrn. Meidinger.

Hieraus folgt, dafs man, um mit einer gegebenen elek-

1) Es sind noch andere Ursachen in Rechnung zu ziehen.

Digitized by Google

triechen Intensität möglichst viel Ozon zu erhalten, sehr stark angesäuertes Wasser oder vielmehr schwach verdünnte Säure anwenden muſs. Thatsächlich ist es mit acht Bunsen'schen Elementen nicht möglich, aus einem mit 0,05 seines Volums angesäuerten Wasser Ozon zu erhalten, selbst wenn man etwas reine Chromsäure hinzufügt, während man dasselbe merklich schon mit zwei solchen Elementen aus einigen Cubikcentimetern Schwefelsäure bekommt, die ein Fünftel an Wasser enthält. Verschiedene andere Gründe lassen mich vermuthen, daſs das Wasser nur fähig ist Ozon zu erzeugen, sobald es Theil einer Verbindung ($HO^2 \ldots BaO^2$) ausmacht.

Die oxymetrische Methode, die zur Bestimmung der in dieser Abhandlung aufgeführten numerischen Data gedient hat, beruht darauf, daſs Jodkaliumlösung in Gegenwart einer titrirten Schwefelsäure durch activen Sauerstoff scharf zersetzt wird, in Jod, das niederfällt, und in Kali, welches sich darauf mit der Schwefelsäure verbindet. Wenn die Flüssigkeiten verdünnt sind, bildet sich kein Jodat. Da die Schwefelsäure fix und das Jod flüchtig ist, so erlaubt ein einige Minuten langes Sieden der Flüssigkeit, nach vorheriger Erkaltung, die Fortsetzung der Titirung der Säure, in Gegenwart von Lackmus, mit irgend einer alkalischen Flüssigkeit. Aus der gefundenen Kalimenge berechnet man den mit dem Kalium vereinten Sauerstoff, welcher das im untersuchten Gasgemenge enthaltene Ozon (activen Sauerstoff) repräsentirt. Diese Methode ist so sicher, so rasch und genau, daſs sie mir erlaubt hat, den Ozongehalt der Atmosphäre zu bestimmen. Er beträgt etwa ein Hundert-Milliontel[1]).

Bei Anwendung derselben auf den speciellen Fall der Brechung des activen Sauerstoffs in dem durch die drei üblichen Methoden bereiteten riechenden Gase, habe ich gefunden, daſs ein Liter riechendes Gas, bereitet aus Bariumhyperoxyd, enthalten kann 3 bis 7 Milligrm. activen

1) Diese Schätzung ist indeſs noch mit allem Vorbehalt gegeben.

Digitized by Google

Sauerstoff; bereitet durch Elektrolyse der Schwefelsäure: 2 bis 6; und mittelst Phosphor: 0,2 bis 0,5.

Schliefslich füge ich hinzu, dafs man auch in den zahlreichen elektro-chemischen Reactionen, mit denen Hr. Becquerel sen. die Wissenschaft bereichert hat, einen Grund findet, das Ozon mit dem activen Sauerstoff der neueren Chemiker zu identificiren; denn wenn der freie active Sauerstoff die arsenige Säure in Gegenwart von Wasser zu Arsensäure oxydirt, wie es das Bariumhyperoxyd bei Gegenwart von Säuren thut, so bewirkt das Wasser an sich diese Ueberoxydation unter Einfluss von Chlor oder einem einfachen elektrischen Strom.

XVI. *Der Parastilbit, eine neue Mineralspecies; von W. Sartorius v. Waltershausen.*

In einem halbzersetzten Trappgestein bei Thyrill am Hvalfjordr in Island, bemerkt man neben Desmin, Heulandit, Chabasit und Kalkspath ein dem Epistilbit zwar ähnliches, doch charakteristisch verschiedenes Mineral, welches ich mit dem Namen Parastilbit bezeichnet habe. Die stöchiometrische Formel fand sich aus einer sorgfältigen Analyse:

$$\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_3 + 3\dot{H}.$$

Der Parastilbit besitzt darnach zwei Atome Wasser weniger als der Epistilbit. Die chemische Analyse mit der Formel verglichen, giebt folgendes Resultat:

	Beobachtet.	Berechnet.	
Kieselerde	61,868	62,246	+ 0,378
Thonerde	17,833	17,620	— 0,290
Kalkerde	7,320	6,930	— 0,390
Natron	1,997	1,890	— 0,107
Kali	1,780	1,685	— 0,095
Wasser	9,202	9,264	+ 0,062
	100,000.	99,635.	

Digitized by Google

Die Härte des Parastilbits ist etwas gröfser als die des Epistilbits. Das spec. Gew. = 2,30. Farbe weifs, Glasglanz, der Perlmutterglanz des Epistilbits weniger bemerkbar. Spaltbarkeit parallel 010.

Die beobachtete Krystallformen *t* 011, *m* 110

tt'	69°	9',0	}	Winkel der Flächennormalen.
uu'	43	21',3	}	

Die Bezeichnung ist die von Brooke und Miller. Siehe Phillips Mineralogie S. 441.

Bei der genauern Prüfung des Parastilbits wurde auch der fast wasserhelle Epistilbit von Berufiord in Island noch ein Mal gemessen.

Die Winkel weichen von denen von Miller angegebenen etwas ab.

Für	fand Miller.	S. v. W.
tt'	70° 14'	69° 47' (3)
mm'	44 50	44 26
uu'	62 37	62 30 (2).

XVII. *Notiz über die Krystallform des Aldehyd-Ammoniaks; von Hrn. Ch. Heufser.*

Hr. Rammelsberg hat in Pogg. Ann. Bd. 90, S. 39 die Form des Aldehyd-Ammoniaks als rhomboëdrisch beschrieben, und fand diese Ansicht, nachdem ich diefs Salz für zwei- und eingliedrig gehalten (vergl. Pogg. Ann. Bd. 94, S. 638), durch neue Messungen bestätigt. — Auch ich habe seitdem wieder neue, leider aber wieder nur sehr beschränkte, Messungen an Krystallen gemacht, die Hr. Prof. Städeler die Güte hatte in seinem Laboratorium darstellen zu lassen, die mich aber noch keineswegs davon überzeugen, dafs das betreffende Salz nothwendig rhomboëdrisch seyn müsse. — Diese Krystalle erlaubten blofs an

Digitized by Google

drei Exemplaren die Neigung der Schiefendfläche zur Säulenfläche (oder in rhomboëdrischer Stellung die Neigung zweier Rhomboëderflächen in der Lateralkante) zu messen; und zwar wurde dieselbe gefunden:

95° 0′
95 16
95 23

Berechnen wir nun aber unter der Annahme, dafs die Krystalle zwei- und eingliedrig seyen, und aus den von mir aufgestellten Axenwerthen:

$$a : b : c = 1 : 0{,}95062 : 0{,}13343$$

die Neigung der Schiefendfläche zur Säulenfläche, so ergiebt sich für den scharfen Winkel der Werth:

84° 45′

also für den stumpfen:

95° 15′

Diese Uebereinstimmung des berechneten Winkels mit den drei angegebenen Messungen spricht so ziemlich dafür, dafs das Salz zwei- und eingliedrig sey.

Bei der Annahme, dafs die Krystalle rhomboëdrisch seyen, bleibt dagegen immer noch nach Hrn. Rammelsberg's eigenen neuesten Messungen für zwei Winkel, die einander gleich seyn sollten, eine Differenz von 32′; Hr. Rammelsberg findet nämlich zwei Neigungswinkel in den Lateralkanten:

95° 38′
und 96 6

Vergleichen wir damit Hrn. Rammelsbergs frühere Messungen, so werden die Differenzen noch gröfser. Hr. Rammelsberg hat in seiner ersten Arbeit der Berechnung den Winkel in der Endkante = 85° 16′ zu Grunde gelegt; daraus folgt der Winkel in der Lateralkante.

= 94° 44′

der also von einer der letzten Messungen nicht weniger als 54′ differirt.

Die drei von Hrn. Rammelsberg angeführten Messungen:

Digitized by Google

$p : a' = 132^\circ\ 22'$
$c : o = 132\ \ 34$
$p : o' = 132\ \ 24$

scheinen mir trotz ihrer nahen Uebereinstimmung Nichts für die rhomboëdrische Krystallisationsform zu beweisen. Ich denke nämlich, dieselben sind nicht an ein- und demselben Krystall ausgeführt; wenigstens sagt dieſs Hr. Rammelsberg nicht ausdrücklich, und ich habe unter allen mir zu Gebote stehenden Krystallen nicht Einen gefunden, an dem drei verschiedene Winkel hätten gemessen werden können. Nun sind aber in der That die Krystalle einem Rhomboëder so ähnlich, daſs man ohne Messung gar nicht sagen kann, welches die gepaarten Flächen, und welches die Abstumpfung der scharfen Säulenkante sey. Zehn Messungen, die alle dem Werth $132^\circ\ 25'$ bis $132^\circ\ 30'$ nahe wären, würden daher noch Nichts für das Rhomboëder beweisen, weil man immer die Neigung einer gepaarten Fläche zur Säulenfläche könnte gemessen haben, während dagegen eine einzige sichere Messung, die bedeutend von diesem Werth abweicht, entschieden für das Hendyoëder spricht.

Trotz dem halte ich es für möglich, daſs die Krystalle rhomboëdrisch sind, da constant neben beiden gepaarten Flächen die Abstumpfung der scharfen Säulenkante vorkommt, welche drei Flächen zusammen, also das erstere stumpfere Rhomboëder bilden würden. Würde bisweilen die Abstumpfung der stumpfen Säulenkante vorkommen, ohne daſs zugleich Flächen aus der stumpfen Hälfte der Kantenzone mit aufträten, so wäre damit das zwei- und eingliedrige System festgestellt; allein diese Abstumpfung der stumpfen Säulenkante habe ich an zahlreichen Krystallen nie beobachtet.

Für den Fall, daſs die Krystalle rhomboëdrisch seyn sollten, bleibt allerdings der von mir gemessene Winkel in der scharfen Säulenkante $= 87^\circ\ 6'$ auffallend. Rhomboëdrisch wäre derselbe also die Neigung in der Endkante, und würde von der ihm am nächsten stehenden Messung

Digitized by Google

des Hrn. Rammelsberg (85° 16') fast um 2° differiren. Wie viel darf bei solchen Differenzen auf Rechnung der fehlerhaften Messung, wie viel auf Rechnung der unvollkommenen Krystallausbildung gelegt werden? — Ich glaube, das einzige Mittel, die vorliegende Frage unzweifelhaft zu entscheiden, ist eine optische Untersuchung des Salzes. Leider fand ich aber keine Krystalle, die grofs genug waren, um sich anschleifen zu lassen. Ohne Zweifel würde diefs Salz aber auch die beim Schleifen nothwendige Behandlung mit irgend einer Flüssigkeit nicht ertragen, ohne sich zu zersetzen.

XVIII. *Notiz über die Krystallform des Pennin; von Hrn. Ch. Heufser.*

Die Frage über die Krystallform des Aldehyd-Ammoniak veranlafst mich, hier noch eine Bemerkung mitzutheilen, die ich an dem bis jetzt für rhomboëdrisch gehaltenen Pennin gemacht habe. Es ist der Pennin als rhomboëdrisch beschrieben worden von Hrn. Froebel in Pogg. Ann. Bd. 50, S. 523; jedoch hat Hr. Froebel blofs sehr ungenaue Messungen mit dem Anlegegoniometer ausführen können. — Hr. Haidinger nimmt zwar in Pogg. Ann. Bd. 95, S. 622 den Pennin als rhomboëdrisch an, läfst es aber doch dahingestellt, ob er es wirklich sey. Auch in mir steigen Zweifel auf an der rhomboëdrischen Form dieses Minerals, als ich letzten Sommer eine grofse Menge Pennin-Krystalle in Zermatt gesammelt hatte. Zu einer Messung mit dem Reflexionsgoniometer eignete sich aber leider kein einziger Krystall. Dagegen konnte ich mit Leichtigkeit natürliche Bruchstücke von so geringer Dicke mir verschaffen, dafs dieselben vollkommen durchsichtig waren, und zwar von sehr schöner grünlich blauer Farbe.

Digitized by Google

Es hat nämlich der Pennin einen sehr vollkommen blättrigen Bruch parallel der geraden Endfläche, wenn derselbe rhomboëdrisch ist; es müssen also in diesem Fall die natürlichen Bruchstücke im polarisirten Licht die bekannten Farbenringe optisch-axiger Krystalle zeigen. Ich fand aber keine Spur derselben; allerdings waren die angewendeten Platten ziemlich dünn, so dafs möglicherweise die Ringe der Gröfse wegen nicht sichtbar wurden. Indefs auch von dem schwarzen Kreuz, das die Ringe durchschneiden sollte, wenn die Krystalle rhomboëdrisch wären, war keine Spur zu sehen.

Ich habe diese Beobachtung schon letzten Herbst gemacht, aber dieselbe so lange nicht veröffentlicht, weil ich hoffte, diesen Sommer mir eine gröfsere Menge Penninkrystalle zu verschaffen, und darunter einen zu finden, der entweder zu einer Messung mit dem Reflexionsgoniometer sich eignen, oder eine durchsichtige Platte von gröfserer Dicke liefern würde. Da ich diesen Plan kaum mehr ausführen kann; wollte ich die Beobachtung mittheilen, damit vielleicht ein anderer Mineraloge den Pennin zum Gegenstand genaueren Studiums mache. Auch seines Pleochroismus wegen, der schon von Hrn. Froebel erwähnt ist, bietet der Pennin grofses Interesse.

XIX. *Notizen.*

1. *Ueber die Schichtung des elektrischen Lichts.* — Bei Wiederholung meiner früheren Versuche ist mir aufgefallen, wie leicht man, selbst ohne Condensation, in der Masson'schen Leere, das stratificirte Licht durch Reibungs-Elektricität hervorbringen kann. Den Funken vom Conductor der gewöhnlichen Maschine lasse ich auf den einen Platindraht meiner Masson'schen Röhre überspringen, während der andere Draht mit dem Hause oder einer Stange ableitend berührt wird. Jeder Funke giebt alsdann das bekannte Licht, worin die Stratification aufs deutlichste erkannt wird, eben so gut wie bei meinen früheren Versuchen; die Intensität des Lichts ist aber dabei beträchtlich schwächer als bei Anwendung der Leidner Flasche. Sonderbar ist es doch: bei Entladung der Flasche durch feuchte

Digitized by Google

Leiter hat man Stratification, bei Entladung der Flasche durch metallische Leitung keine, und nun, ohne Anwendung der Flasche, durch den gewöhnlichen Funken wiederum Stratification. Alles scheint darauf hinzudeuten, dafs zur Hervorbringung der Stratification nur Verzögerung oder längere Dauer der Entladung nöthig sey. (*Briefl. Mittheil. von Prof. Van der Willigen, Deventer* 14. *Aug.* 1856.)

2. *Elektroskopische Benutzung des elektrischen Eies.* — Ein sogenanntes elektrisches Ei von kleinen Dimensionen (etwa von 3 bis 4 Zoll Durchmesser, wie das in d. Ann. Bd. 94, S. 305 erwähnte, oder besser, noch viel kleiner) läfst sich mit Vortheil gebrauchen, um verschiedene Sätze der Elektricitätslehre, namentlich die in Bezug auf den Elektrophor, nicht allein mit Leichtigkeit, sondern auch sehr augenfällig nachzuweisen. Man stellt es zu dem Ende, wohl ausgepumpt, auf den Deckel des Elektrophors, und hält diesen an seinen Schnüren dergestalt, dafs man zugleich die obere Messingfassung des Eies zwischen die Finger nimmt, um sie ableitend zu berühren und das Instrument vor dem Umfallen zu schützen. Setzt man nun den Deckel langsam auf den zuvor erregten Harzkuchen (von dem natürlich die Ableitung zur Form entfernt seyn mufs), so erhält man zwischen den Kugeln im Ei einen leuchtenden elektrischen Strom von merklicher Dauer, der durch seine Richtung die Natur der aus dem Deckel entweichenden Elektricität unmittelbar angiebt, ohne dafs es dazu, wie beim gewöhnlichen Elektrometer, einer besonderen Untersuchung bedarf. Es erscheint nämlich in diesem Falle die untere Kugel mit dem blauen Glimmlicht bekleidet, zum Beweise, dafs durch die Vertheilung negative Elektricität aus dem Deckel getrieben wird. Beim Abheben des Deckels hat man die umgekehrte Erscheinung. Isolirt man den Elektrophor, so kann man dieselben Versuche auch an der Form anstellen. — Ein eigends hiezu angefertigtes kleines Ei, in welchem die Elektricität sich nur über sehr geringe Metallmassen verbreiten könnte, würde offenbar zu diesen und anderen Anwendungen noch zweckmäfsiger seyn.

(P.)

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

Digitized by Google

1856. ANNALEN No. 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XCIX.

I. *Ueber die Bewegung der Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule und ihre Beziehungen zur Elektrolyse;* von G. Wiedemann.

§. 1.

In einer früheren Untersuchung [1]) hatte ich mich bemüht, die Bewegung der Flüssigkeiten durch poröse Wände vermittelst des galvanischen Stromes genauer zu erforschen. Es hatten sich dabei folgende Beziehungen zwischen jener Erscheinung und den sonstigen Wirkungen des galvanischen Stromes ergeben:

1) Die Flüssigkeiten bewegen sich alle vom positiven zum negativen Pol der galvanischen Säule.
2) Die in der Zeiteinheit durch eine poröse Wand fortgeführte Flüssigkeitsmenge ist der Intensität des angewandten galvanischen Stromes direct proportional; sie ist unabhängig von der Oberfläche und der Dicke der porösen Wand.
3) Die Flüssigkeitsmenge ändert sich mit der Natur der Flüssigkeit und ist unter sonst gleichen Verhältnissen um so gröfser, je kleiner das Leitungsvermögen derselben ist.
4) Die bewegende Kraft des galvanischen Stromes, gemessen durch eine Druckhöhe, welche der Fortführung der Flüssigkeit durch denselben das Gleichgewicht hält, ist direct proportional der Intensität des Stromes und der Dicke der porösen Wand; und umgekehrt proportional der Oberfläche derselben.

1) Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen Säule. Diese Annalen Bd. LXXXVII, S. 321.

Digitized by Google

5) Die Druckhöhe ist bei verschiedenen Flüssigkeiten unter sonst gleichen Verhältnissen dem Leitungswiderstand derselben direct proportional.

Der letzte Satz wurde bis jetzt nur an verschieden concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd bewiesen, deren Leitungswiderstände indefs im Verhältnifs von 18 : 100 stiegen.

Es erschien am angemessensten, die Fortführung der Flüssigkeiten durch den galvanischen Strom einer besonderen *mechanischen Wirkung* desselben zuzuschreiben, da jedenfalls die bisher bekannten Actionen des Stromes, z. B. seine elektrolytische Thätigkeit, diese Bewegung nicht erklären; und es lag eine solche Annahme um so näher, als sich auch in anderen Erscheinungen, z. B. beim elektrischen Lichtbogen, ein derartiger Transport der Materie zeigt.

Es ist indefs diese Erklärung nicht allgemein angenommen worden, namentlich hat Hr. Graham [1]) eine andere Hypothese an die Stelle derselben gesetzt.

Hr. Graham schreibt die Bewegung der Flüssigkeiten einer besonderen chemischen Constitution des flüssigen Wassers oder wenigstens seiner Fähigkeit zu, eine solche anzunehmen. Er sagt: »eine grofse aber veränderliche Anzahl von Wasseratomen sind vereint zu einem flüssigen Wassermolecül, neben dem ein Atom Sauerstoff als elektronegatives Element steht, während die übrigen Atome zusammen das elektropositive Radical bilden. Dieses letztere enthält einen Ueberschufs von Wasserstoff, welcher dem Molecül die Basicität giebt, wie in vielen organischen Radicalen. Bei der Elektrolyse wandert dieses voluminöse basische Radical und zerlegt sich in Wasserstoff und Wasser am negativen Pol, wodurch Wasser daselbst sich anhäuft. Der Sauerstoff allein geht in der entgegengesetzten Richtung an den positiven Pol. — Die Thonwand hindert nur das Zurücktreten des Wassers zu letzterem.

1) *Graham, on osmotic force, Philosophical magazine Vol. VIII, p.* 151. 1854.

Digitized by Google

Es möchte indefs diese, auch nur auf einer eigenthümlichen Ansicht des ausgezeichneten Forschers gegründete Annahme von complexen Wasseratomen wohl eben so complicirt erscheinen, wie die Voraussetzung einer einfach bewegenden Wirkung des galvanischen Stromes.

Auch würden sich durch diese Erklärung nicht gut die genauen quantitativen Beziehungen zwischen dem Leitungswiderstand der Flüssigkeiten und ihrer Fortbewegung ableiten lassen.

Ein zweiter Einwand gegen die gegebene Erklärung ist von Hrn. Quintus-Icilius [1]) erhoben, ohne dafs derselbe indefs eine neue Thatsache oder eine neue Erklärung der vorhandenen beigebracht hätte. Hr. Icilius hält namentlich das Gesetz der Proportionalität der bewegenden Kraft des Stromes und des Leitungswiderstandes der Flüssigkeiten nicht für sicher, da erstens dasselbe nur für verschieden concentrirte Kupfervitriollösungen bewiesen sey; zweitens aber auch die Fortführung sich nicht bei Anwendung schwefelsäurehaltigen Wassers zeige, während sich dieselbe an besserleitenden Flüssigkeiten beobachten liefse. Indefs sind doch wohl die verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure, mit Ausnahme des für die vorliegenden Versuche nicht anwendbaren Quecksilbers, die bestleitenden Flüssigkeiten. Es ergiebt sich aus der folgenden Arbeit, dafs sich auch bei verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure die Fortführung zeigt und so der Einwand des Hrn. Icilius fällt.

In der vorliegenden Untersuchung habe ich mich bemüht, die Beziehungen zwischen der Fortführung der Flüssigkeiten durch den galvanischen Strom und der Natur der fortgeführten Flüssigkeiten näher zu erforschen. Es war namentlich nöthig, die fortführende Wirkung von der gleichzeitig in den Flüssigkeiten stattfindenden Elektrolyse zu sondern.

Es wurden deshalb einige Versuche über die Elektro-

1) Lehrbuch der Experimentalphysik.

Digitized by Google

lyse der Lösungen angestellt, theils um die früheren Thatsachen genauer zu prüfen, theils um Anhaltspunkte für den speciellen Zweck der vorliegenden Untersuchung zu gewinnen.

Da durch die sorgsamen Bestimmungen von Buff [1]) und Soret [2]) das von Faraday aufgestellte Grundprincip der Elektrolyse, nach welchem derselbe Strom gleiche Aequivalente verschiedener in seinen Kreis eingeschalteter Substanzen zersetzt, neuerdings noch einmal vollständig bestätigt worden ist, erschien es unnöthig, auf diesen Punkt wiederum einzugehen. Anders verhält es sich mit den so schwierig zu verfolgenden, neben diesen Grundphänomenen hergehenden Erscheinungen, welche sich namentlich bei der Elektrolyse der Lösungen zeigen.

Nach den vortrefflichen allbekannten Beobachtungen von Daniell und Miller, hat in neuerer Zeit Hr. Hittorf [3]) diese Verhältnisse mit grofser Sorgfalt genau studirt. — Zersetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so scheidet sich am negativen Pol ein Aequivalent Kupfer ab. Es ist dann nach der Elektrolyse die gesammte Menge des am negativen Pol angehäuften Kupfers gröfser als vor der Elektrolyse. Addirt man das Gewicht des abgeschiedenen Kupfers zu dem in der Lösung am negativen Pol, so beträgt der Ueberschufs der nach der Elektrolyse daselbst befindlichen Kupfermenge über die vor der Elektrolyse in derselben Lösung enthaltene etwa 30 bis 36 Proc. der abgeschiedenen Kupfermenge. Bei einer wäfsrigen Lösung des salpetersauren Silberoxyds beträgt der Gesammtüberschufs an Silber am negativen Pol auf ein Aequivalent abgeschiedenen Silbers etwa 50 bis 55 Proc. u. s. f.

Hr. Hittorf erklärt dieses eigenthümliche Verhalten durch die Annahme, dafs die Ionen, z. B. Kupfer und Schwe-

1) Liebig's Annalen Bd. LXXXV, S. 1. 1853.
2) *Bibliothèque universelle.* 1855. Bd. 29, S. 265.
3) Hittorf, Ueber die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse. Diese Annalen Bd. LXXXIX, S. 177, 1853.

Digitized by Google

felsäure mit Sauerstoff (Oxysulfion) zu den beiden Polen mit ungleicher Geschwindigkeit wandern.

Ein neuerdings erschienener ausführlicher Aufsatz des Hrn. Hittorf [1]) verfolgt diese Untersuchungen weiter.

Eine Arbeit des Hrn. Magnus [2]), welche, so viel man aus den kurzen Notizen schliefsen kann, manchen dunklen Punkt in diesem Gegenstand aufhellen wird, ist bisher nur in den Monatsberichten der Berliner Akademie im Auszuge erschienen.

Inzwischen hat Hr. d'Almeida [3]) seine Aufmerksamkeit diesen Vorgängen bei der Elektrolyse von Salzlösungen zugewendet. Würde einzig und allein das Salz in den Lösungen zersetzt, so müfste nach der von Grotthufs aufgestellten Theorie nach der Elektrolyse am positiven Pol ein halbes Aequivalent Metall, am negativen Pol ein halbes Aequivalent Säure mehr sich vorfinden, als vorher. Nach Hrn. d'Almeida theilt sich indefs der Strom zwischen dem Lösungsmittel (Wasser) und dem gelösten Salz. Der aus ersterem am positiven Pol abgeschiedene Wasserstoff reducirt im Entstehungsmoment eine ihm aequivalente Menge des Salzes, so dafs die auf diese Weise am negativen Pol abgeschiedene Menge Metall genau einem Aequivalent entspricht, während doch nicht zugleich der Salzlösung am negativen Pol durch den elektrolytischen Vorgang die verlorene Menge Metall wieder zugeführt wird. Diefs Verhältnifs wird hauptsächlich bei verdünnten Lösungen eintreten, und daher bei diesen nach der Zersetzung eine andere Quantität Metall auf der Seite des negativen Pols vorhanden seyn, als bei concentrirten Lösungen. (Ein auch von Hrn. Hittorf gefundenes Resultat.) Auch bei sehr schwerlöslichen Salzen, wie schwefelsaurem und essigsaurem Silberoxyd, kann diese Wirkung die Reinheit der Resultate beeinträchtigen. Eine ähnliche Störung des einfachen Vorganges mufs auch eintreten, wenn man die am positiven Pol auftretende Säure nicht neutra-

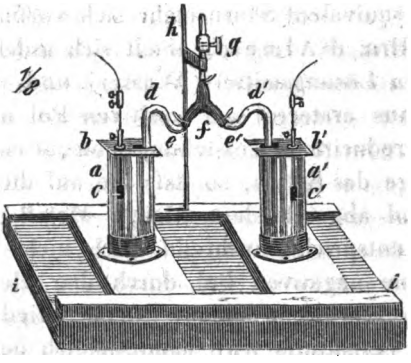
1) Diese Annalen Bd. XCVIII, S. 1. 1856.
2) Monatsberichte, März 1856.
3) *Bibliothèque universelle. Mai* 1855.

Digitized by Google

lisirt. Diefs wird z. B. bei der Elektrolyse der Salze der Alkalien und Erden jedesmal stattfinden. Es compliciren sich hierdurch die Erscheinungen bedeutend, und es giebt nur wenige Lösungen, bei denen sich die Elektrolyse einfacher gestaltet, und bei denen man durch geeignete Hülfsmittel den von Hrn. d'Almeida beobachteten Fehlerquellen entgehen kann. — Es wurden namentlich diese Lösungen für die folgenden Untersuchungen benutzt.

§. 2.

Um die Elektrolyse verschiedener Lösungen bequem vornehmen zu können, bediente sich der Verfasser des folgenden Apparates, der sowohl leicht zu construiren ist, als auch sichere Resultate liefert.



Zwei Gläser a und a_1 waren neben einander auf einem Brett i aufgestellt und mit aufgeschliffenen Glasplatten b und b_1 bedeckt. Die Glasplatten b und b_1 waren durch je zwei Löcher durchbohrt. Ueber den einen Löchern waren Fassungen angebracht, durch welche Platindrähte von 1^{mm} Durchmesser in das Innere der Gläser hineinragten. An die Platindrähte konnten unter Platten c und c_1 von Platin und anderen Metallen angeschraubt werden. Durch die anderen Löcher hingen in die Gläser zwei Röhren, d und d_1, welche in der Weise gebogen waren, dafs in der richtigen Stellung die Punkte e und e_1 der Röhren unter-

Digitized by Google

halb der Punkte d und d_1 zu liegen kamen. Beide Röhren d und d_1 waren oben durch einen Kautschukschlauch verbunden. Dieser Schlauch war mit seinem oberen Ende an einem Glashahn g befestigt, welcher letztere durch einen Halter h an einem in das Brett i eingeschraubten Messingdraht auf- und abbewegt werden konnte.

Nachdem die Gläser a und a_1 mit der zu zersetzenden Lösung gefüllt waren, wurde die Flüssigkeit durch den Hahn g in die Höhe gesogen. Durch schnelles und wiederholtes Saugen gelang es leicht, den ganzen inneren Raum der Röhren d und d_1 mit Flüssigkeit zu erfüllen, ohne dafs Luftblasen an den Biegungen zurückblieben. Es wurden sodann die Platindrähte c und c_1 mittelst Klemmschrauben mit den Polen einer meist aus 12 bis 16 Daniell'schen Elementen bestehenden galvanischen Säule verbunden.

Bei der Elektrolyse änderte sich die Zusammensetzung und das specifische Gewicht der Lösungen in den Gefäfsen a und a_1. Es hinderte indefs die Gestalt der verbindenden Röhren jede Mischung. Selbst wenn aus den Gefäfsen etwas von dem veränderten Inhalte derselben in die Röhren gekommen wäre, so hätten doch die Biegungen bei d und e eine Mischung im Kautschukrohre verhindert. Einige vorläufige Versuche bestätigten diefs vollkommen. Als eine Lösung von schwefelsaurem Natron, die mit Lackmustinktur versetzt war, oder eine mit Amylum versetzte Lösung von Jodkalium der Elektrolyse unterworfen wurde, zeigte sich an der Ausbreitung der hierbei vorgehenden Farbeveränderung, dafs die in beiden Gefäfsen abgeschiedenen Substanzen in keiner Weise durch das verbindende Rohr sich vereinigen.

Mit dem beschriebenen Zersetzungsapparate zugleich wurde ein Voltameter in den Stromkreis eingeschaltet. Dasselbe enthielt Kupfervitriollösung, in die an dem positiven Pol ein Kupferblech, an dem negativen Pol ein Platinblech eintauchte. — Die Quantitäten der in dem Zersetzungsapparat abgeschiedenen Substanzen wurden mit der Menge

Digitized by Google

des auf dem Platinblech des Voltameters abgeschiedenen Kupfers verglichen.

Nachdem die Elektrolyse genügend vorgeschritten war (nach etwa 10 bis 12 Stunden), wurde der Hahn *g* geöffnet. Dadurch fiel die Lösung getrennt in die beiden Gefäfse, ohne dafs auch hierbei eine Mischung der in ihnen enthaltenen, durch die Zersetzung veränderten Flüssigkeiten entstehen konnte. Die Röhren *d* und d_1 wurden sodann aus dem Kautschukschlauche herausgezogen, und die in den beiden Gefäfsen *a* und a_1 enthaltenen Lösungen besonders analysirt.

A. Schwefelsäure.

Die Elektroden bestanden aus Platinblechen.

Es wurden drei verschieden verdünnte Lösungen chemisch reiner Schwefelsäure in Wasser elektrolysirt.

Der Gehalt der Lösungen an wasserfreier Schwefelsäure wurde durch Titriren mit einer Natronlösung von bekanntem Gehalte nach den von Mohr angegebenen Methoden bestimmt [1]).

	I.	II.	III.
Specifisches Gewicht der unzersetzten Lösung	1,1160	1,072	1,018
Gehalt derselben in 100 CC. an $\dot{S}$ . . gr.	14,72	8,943	2,215
Gewicht der Lösung am positiven Pol nach der Elektrolyse	89,17	99,56	97,28
Specifisches Gewicht derselben	1,1218	1,075	1,0202
Volumen derselben . . . . . CC.	79,48	92,58	95,35
Gehalt derselben an wasserfreier Schwefelsäure	12,222	8,742	2,411
Ein dieser Lösung gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält $\dot{S}$	11,700	8,280	2,112
Die Lösung am positiven Pol enthält also nach der Elektrolyse *mehr* $\dot{S}$	0,522	0,462	0,299
Gewicht der Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse	102,16	95,46	93,69
Specifisches Gewicht derselben	1,1103	1,068	1,0158
Volumen derselben . . . . . CC.	92,01	89,40	92,23

1) Die Volumina sind stets in Cubikcentimetern, die Gewichte in Grammen angegeben.

Digitized by Google

	I.	II.	III.
Gehalt derselben an wasserfreier Schwefelsäure	12,977	7,487	1,773
Ein dieser Lösung gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält $\dddot{S}$	13,544	7,939	2,043
Die Lösung am negativen Pol enthält nach der Elektrolyse *weniger* $\dddot{S}$	0,567	0,452	0,270
Gewicht der im Voltameter abgeschiedenen Kupfermenge	2,444	1,9165	1,286
Die dieser Kupfermenge aequivalente Menge $\dddot{S}$ beträgt	3,086	2,420	1,616

Auf ein Aequivalent abgeschiedenen Kupfers wurden demnach während der Elektrolyse bei der Lösung

I. $\frac{0,544}{3,086} = 17,63$ Proc.

II. $\frac{0,457}{2,242} = 18,88$ »

III. $\frac{0,284}{1,607} = 17,63$ »

im Mittel 18,04 »

des Aequivalents an wasserfreier Schwefelsäure vom *negativen* zum *positiven* Pol übergeführt.

B. Salpetersäure.

Die Elektroden bestanden aus Platinblechen.

Es wurden zwei verschieden verdünnte Lösungen chemisch reiner Salpetersäure, welche keine salpetrichte Säure enthielt, elektrolysirt.

Der Gehalt der Lösungen an wasserfreier Säure wurde wie bei der Schwefelsäure bestimmt.

	I.	II.
Specifisches Gewicht der unzersetzten Lösung . . .	1,0490	1,0291
Gehalt derselben in 100 CC. an $\dddot{N}$ . . . . gr.	7,725	4,168
Gewicht der Lösung am positiven Pol nach der Elektrolyse	106,94	97,61
Specifisches Gewicht derselben	1,0507	1,0311
Volumen derselben . . . . . CC.	101,71	94,67
Gehalt derselben Lösung an wasserfreier $\dddot{N}$	8,365	4,407
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält $\dddot{N}$	7,862	3,946
Die Lösung am positiven Pol enthält also nach der Elektrolyse *mehr* $\dddot{N}$	0,503	0,461

Digitized by Google

	I.	II.
Gewicht der Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse	100,65	92,17
Specifisches Gewicht derselben	1,0428	1,0252
Volumen derselben CC.	96,51	89,92
Gehalt derselben Lösung an wasserfreier $\dot{\dot{N}}$	6,672	3,222
Ein dieser Lösung gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält $\dot{\dot{N}}$	7,455	3,748
Die Lösung am negativen Pol enthält also nach der Elektrolyse *weniger* $\dot{\dot{N}}$	0,778	0,526
Gewicht des im Voltameter abgeschiedenen Kupfers	1,9985	1,923
Die dieser Kupfermenge aequivalente Menge $\dot{\dot{N}}$ beträgt	3,407	3,245

Die Lösung am negativen Pol wurde nach der Elektrolyse durch Jodkaliumkleister stark gebläut. Sie enthielt also viel salpetrichte Säure, welche durch Reduction der Salpetersäure durch den am negativen Pol entwickelten Wasserstoff entstanden war. Es ist also für die Bestimmung der übergeführten Menge Salpetersäure nur die Analyse der Flüssigkeit am positiven Pol mafsgebend. Nach dieser sind auf ein Aequivalent abgeschiedenen Kupfers während der Elektrolyse in der Lösung

$$\text{I.}\quad \frac{0{,}503}{3{,}407} = 14{,}8 \text{ Proc.}$$

$$\text{II.}\quad \frac{0{,}461}{3{,}245} = 14{,}2 \text{ »}$$

im Mittel 14,5 »

des Aequivalents an wasserfreier Salpetersäure vom *negativen* zum *positiven* Pol übergeführt.

Die Lösungen am positiven Pol würden nach den obigen Bestimmungen nach der Elektrolyse

$$\text{I.}\quad \frac{0{,}778}{3{,}407} = 22{,}9 \text{ Proc.};\quad \text{II.}\quad \frac{0{,}526}{3{,}245} = 16{,}2 \text{ Proc.}$$

des Aequivalentes Salpetersäure weniger enthalten, als vor derselben. Es sind also resp. I., $22{,}9 - 14{,}8 = 8{,}1$ Proc. und II. $17{,}2 - 14{,}2 = 3{,}0$ Proc. des Aequivalents Salpetersäure durch den daselbst auftretenden Wasserstoff reducirt worden.

Digitized by Google

C. Kali.

Die Elektroden bestanden aus Platinblech.

Es wurden zwei Lösungen der Elektrolyse unterworfen.

Der Gehalt der Lösungen an Kali oder Kalium wurde durch Titriren mit Oxalsäurelösung bestimmt.

	I.	II.
Specifisches Gewicht der unzersetzten Lösung . . .	1,0319	1,0281
Gehalt derselben an Kalium in 100 CC. der Lösung .	2,2324	2,094
Gewicht der Lösung am positiven Pol nach der Elektrolyse	83,01	93,82
Specifisches Gewicht derselben	1,02904	1,0262
Volumen derselben	80,67	90,90
Gehalt derselben Lösung an Kalium	1,608	1,750
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält K	1,800	1,904
Die Lösung am positiven Pol enthält nach der Elektrolyse *weniger* Kalium	0,192	0,154
Gewicht der Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse	87,83	87,79
Specifisches Gewicht derselben	1,0346	1,0301
Volumen derselben	84,89	85,224
Gehalt derselben Lösung an Kalium	2,084	1,940
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält K	1,895	1,785
Die Lösung am negativen Pol enthält also nach der Elektrolyse *mehr* Kalium	0,189	0,155
Gewicht der im Voltameter abgeschiedenen Kupfermenge	0,6280	0,5815
Die dieser Menge aequivalente Menge Kalium beträgt	0,7781	0,7180

Die Lösungen am positiven und negativen Pol enthielten nach der Zersetzung reines Kali.

Auf ein Aequivalent abgeschiedenen Kupfers würden daher während der Elektrolyse im Mittel

I. $\frac{0,1905}{0,7781} = 24,48$ Proc. des Aequivalents

II. $\frac{0,1545}{0,7180} = 21,52$ »

an Kalium vom positiven zum negativen Pol übergeführt.

Digitized by Google

D. Natron.

Die Elektroden bestanden aus Platinblech.

Es wurden zwei Lösungen der Elektrolyse unterworfen.

Der Gehalt der Lösungen an Natron und Natrium wurde durch Titriren mit Oxalsäurelösung bestimmt.

	I.	II.
Specifisches Gewicht der unzersetzten Lösung . . .	1,06244	1,0503
Gehalt derselben an Natrium in 100 CC. der Lösung	3,128	2,627
Gewicht der Lösung am positiven Pol nach der Elektrolyse	83,83	103,32
Specifisches Gewicht derselben	1,0600	1,0464
Volumen derselben	79,08	98,752
Gehalt derselben Lösungen an Natrium	2,360	2,455
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Natrium	2,473	2,594
Die Lösung am positiven Pol enthält also nach der Elektrolyse *weniger* Natrium	0,113	0,139
Gewicht der Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse	90,13	97,85
Specifisches Gewicht derselben	1,0652	1,0516
Volumen derselben	86,584	93,046
Gehalt derselben Lösung an Natrium	2,782	2,560
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Natrium	2,647	2,445
Die Lösung am negativen Pol enthält also nach der Elektrolyse *mehr* Natrium	0,135	0,115
Gewicht der im Voltameter abgeschiedenen Kupfermenge	1,0655	1,1445
Die dieser Kupfermenge aequivalente Menge Natrium beträgt	0,7704	0,8309

Auf ein Aequivalent abgeschiedenen Kupfers wurden also während der Elektrolyse

$$\text{I.}\quad \frac{0{,}124}{0{,}7704} = 16{,}1 \text{ Proc.}$$

$$\text{II.}\quad \frac{0{,}127}{0{,}8309} = 15{,}3 \text{ »}$$

im Mittel 15,7 »

des Aequivalents an Natrium vom positiven Pol zum negativen Pol übergeführt.

Digitized by Google

E. **Schwefelsaures Kupferoxyd.**

Es wurden zwei verschiedene Lösungen von Kupfervitriol, welcher durch Auflösung von Kupfer in reiner Schwefelsäure erhalten, und durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt war, der Elektrolyse unterworfen.

Als Elektroden dienten Platinbleche.

Die Lösungen wurden am positiven Pol stark sauer, reagirten indefs auch am negativen Pol nach der Elektrolyse stärker sauer, als vorher.

Die Menge des Kupfers in der Lösung wurde durch Fällen mit Kali als Kupferoxyd bestimmt.

	I.	II.
Specifisches Gewicht der unzersetzten Lösung . . .	1,0900	1,0790
Gehalt an Kupfer in 100 CC.	3,670	1,520
Gewicht der Lösung am positiven Pol nach der Elektrolyse	92,79	104,51
Specifisches Gewicht derselben	1,0464	1,0774
Volumen derselben	88,68	96,99
Gehalt derselben Lösung an Kupfer	2,853	2,968
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Kupfer	3,120	3,095
Nach der Elektrolyse sind also in der Lösung am positiven Pol *weniger* Kupfer	0,267	0,127
Gewicht der Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse.	104,78	—
Specifisches Gewicht derselben	1,0915	—
Volumen derselben	96,02	—
Gehalt derselben Lösung an Kupfer (a)	2,541	—
Menge des am negativen Pol ausgeschiedenen Kupfers (b)	1,371	0,6825
Gesammtmenge des um den negativen Pol angehäuften Kupfers ($a+b$)	3,922	—
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Kupfer	3,674	—
Die Kupfermenge am negativen Pol ist also nach der Elektrolyse *vermehrt* um	0,248	—

Die Gesammtmenge des Kupfers, welches während der Abscheidung von einem Aequivalent Kupfer am negativen Pol

Digitized by Google

vom positiven zum negativen Pol übergeführt ist, beträgt also

I. $\frac{0{,}248}{1{,}371} = 18{,}1$ Proc.

II. $\frac{0{,}127}{0{,}6825} = 18{,}6$ »

im Mittel 18,3 » des Aequivalents.

Aufserdem wurde eine Reihe von Kupfervitriollösungen elektrolysirt, indem ein Kupferblech als positive Elektrode, als negative Elektrode aber ein Platinblech diente. Dabei löste sich eine der am negativen Pol abgeschiedenen Kupfermenge nahezu gleiche Menge Kupfer am positiven Pol auf, und es zerfiel allmählig die Elektrode. Dieselbe wurde deshalb mit einem Ueberzug von schwedischem Filtrirpapier versehen. Der Kupfergehalt wurde theils direkt durch Fällen mit Kali bestimmt, theils nach Entwerfen einer Tabelle aus dem specifischen Gewicht berechnet.

	I.	II.	III.	IV.
Specifisches Gewicht der unzersetzten Lösung	1,0827	1,0661	1,0474	1,0415
Gehalt derselben an Kupfer in 100 CC.	3,168	2,541	1,778	1,525
Gewicht der Lösung am positiven Pol nach der Elektrolyse . .	95,41	91,28	88,90	85,86
Specifisches Gewicht derselben .	1,09144	1,07512	1,0543	1,04816
Volumen derselben	87,42	84,91	84,33	81,912
Gehalt derselben an Kupfer . .	3,062	2,452	1,808	1,526
Quantität des an der positiven Elektrode gelösten Kupfers . .	0,474	0,450	0,347	0,324
Gehalt der Lösung am positiven Pol nach Abzug der gelösten Kupfermenge	2,588	2,002	1,461	1,202
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Kupfer	2,770	2,157	1,580	1,315
Die Lösung am positiven Pol enthält also nach Abzug des an der positiven Elektrode gelösten Kupfers nach der Elektrolyse *weniger* Kupfer	0,12	0,155	0,119	0,113

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht der Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse . .	91,43	87,60	81,81	97,52
Specifisches Gewicht derselben .	1,07312	1,05712	1,04016	1,0355
Volumen derselben	85,20	82,87	78,64	94,176
Gehalt derselben an Kupfer (a)	2.386	1,821	1,231	1,294
Quantität des an der negativen Elektrode ausgeschiedenen Kupfers (b)	0,474	0,450	0,347	0,324
Gesammtmenge des am negativen Pol angehäuften Kupfers ($a+b$)	2,860	2,271	1,578	1,618
Ein dem Volumen der Flüssigkeit am negativen Pol gleiches Volumen unzersetzter Flüssigkeit enthält Kupfer	2'699	2,106	1,454	1,511
Die Gesammtmenge der am negativen Pol angehäuften Kupfermenge ist also nach der Elektrolyse *vermehrt* um . . .	0,161	0,165	0,124	0,107

Im Ganzen sind also auf ein Aequivalent des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Kupfers

I. $\frac{0,171}{0,474} = 36,0$ Proc.

II. $\frac{0,160}{0,450} = 35,5$ Proc.

III. $\frac{0,1215}{0,347} = 32,1$ Proc.

IV. $\frac{0,110}{0,324} = 33,9$ Proc.

im Mittel $= 33,7$ Proc. des Aequivalents vom positiven zum negativen Pol übergeführt.

F. Salpetersaures Kupferoxyd.

Die Lösungen wurden durch genaues Ausfällen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch eine Lösung von salpetersaurem Baryt möglichst neutral dargestellt.

Es wurde eine Elektrolyse (I) unter Anwendung von Platinelektroden, eine andere (II) unter Anwendung einer Kupferelektrode am positiven Pol ausgeführt.

Digitized by Google

Der Kupfergehalt der Lösungen wurde durch höchst sorgfältiges Eindampfen und Glühen des Rückstandes bestimmt.

	I.	II.
Specifisches Gewicht der Lösung	1,04054	1,0674
Gehalt der Lösung an Kupfer in 100 CC.	1,6624 gr.	2,7212
Gewicht der Lösung am positiven Pol nach der Elektrolyse	94,69	93,85
Specifisches Gewicht derselben	1,04122	1,0835
Volumen derselben	90,944	86,63
Gehalt derselben an Kupfer	1,296	2,918
Quantität des an der positiven Elektrode gelösten Kupfers	—	0,921
Gehalt der Lösung am positiven Pol nach Abzug des an der positiven Elektrode gelösten Kupfers	—	1,997
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Cu	1,512	2,355
Die Lösung am positiven Pol enthält also nach Abzug des gelösten Kupfers nach der Elektrolyse *weniger* Kupfer	0,216	0,358
Gewicht der Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse	—	85,07
Specifisches Gewicht derselben	—	1,0490
Volumen derselben	—	81,10
Gehalt derselben an Kupfer (a)	—	1,602
Quantität des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Kupfers (b)	0,894	0,922
Gesammtmenge des an der negativen Elektrode nach der Elektrolyse angehäuften Kupfers ($a+b$)	—	2,524
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Kupfer	—	2,203
Um die negative Elektrode sind also im Ganzen nach der Elektrolyse *mehr* Kupfer angehäuft	—	0,321

Die gesammte Menge Kupfer, welche während der Abscheidung von einem Aequivalent Kupfer am negativen Pol vom positiven zum negativen Pol übergeführt worden ist, beträgt also:

I. Bei Anwendung einer *Platin*elektrode am positiven Pol $\frac{0,216}{0,894} = 24,1$ Proc.

II. Bei Anwendung einer *Kupfer*elektrode am positiven Pol $\frac{0,3395}{0,922} = 36,8$ Proc. des Aequivalents.

Digitized by Google

G. Essigsaures Kupferoxyd.

Das essigsaure Kupferoxyd eignet sich wegen seiner geringen Löslichkeit nicht gut für die besprochenen Elektrolysen. Aufserdem stören secundäre Erscheinungen stets den reinen Vorgang der Zersetzung.

Das am negativen Pol ausgeschiedene Kupfer reifst nämlich aus der Lösung eine Quantität Kupferoxyd mit; der Niederschlag an der Elektrode ist sodann brüchig und schwarzbraun. Die in ihm enthaltene Quantität Kupferoxyd ist abhängig von der Concentration der Lösung.

Der Niederschlag ist vollkommen frei von Essigsäure; sein Gehalt an Kupferoxyd wurde durch die Gewichtszunahme bestimmt, welche er bei seiner völligen Oxydation zu Kupferoxyd durch Auflösen in Salpetersäure, Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes erfuhr.

Folgendes sind einige hierbei erhaltene Zahlen.

Gehalt der Lösung an essigsaurem Kupferoxyd	Gewicht des im Voltameter abgeschiedenen Kupfers	Gewicht des Niederschlags an der negativen Elektrode	Gehalt an Kupfer	Gehalt[1]) an Kupferoxyd
Concentrirte Lösung	3,17 (1 Aeq.)	4,84	3,17	1,67
3,83 Proc. $\dot{C}u\,A + 1$ Aq.	»	4,17	»	1,00
2,85 »	»	4,15	»	0,98
1,92 »	»	3,78	»	0,61
0,96 »	»	3,63	»	0,46

H. Salpetersaures Silberoxyd.

Es wurde eine Lösung (I.) zwischen Platinelektroden zersetzt; bei der Elektrolyse von zwei anderen Lösungen (II. und III.) bestand die positive Elektrode aus Silberblech.

Der Gehalt der Lösungen an Silber wurde durch Abdampfen derselben mit Chlorwasserstoffsäure und Wägen des zurückbleibenden Chlorsilbers bestimmt.

Bei der Elektrolyse I hatten sich bedeutende Mengen Nitrit am negativen Pol gebildet, welche durch die blaue

1) Die positive Elektrode war beim ersten Versuch eine Kupferplatte, bei den folgenden eine Platinplatte.

Digitized by Google

Färbung bei Zusatz von Jodkalium-Kleisterlösung erkannt wurden. Am positiven Pol hatte sich bei der Elektrolyse I Silbersuperoxyd abgeschieden. Bei den folgenden Elektrolysen war dieſs nicht der Fall.

	I.	II.	III.
Specifisches Gewicht der Lösung	1,02732	1,04124	1,03792
Gehalt der Lösung an Silber in 100 CC. .	1,9180	2,963	2,662
Gewicht der Lösung am positiven Pol nach der Elektrolyse	—	87,35	91,78
Specifisches Gewicht derselben	—	1,05344	1,0458
Volumen derselben.	—	82,92	87,74
Gehalt derselben an Silber	—	3,183	2,822
Quantität des an der positiven Elektrode gelösten Silbers	—	1,582	1,019
Gehalt der Lösung am positiven Pol nach Abzug des an der positiven Elektrode gelösten Silbers	—	1,601	1,803
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Silber	—	2,457	2,336
Die Lösung am positiven Pol enthält also nach Abzug des gelösten Kupfers nach der Elektrolyse *weniger* Silber	—	0,856	0,533
Gewicht der Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse	94,14	82,7	87,96
Specifisches Gewicht derselben	1,01548	1,02836	1,02976
Volumen derselben	92,696	80,42	85,40
Gehalt derselben an Silber	0,806	1,639	1,784
Quantität des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Silbers	1,272	1,582	1,019
Gesammtmenge des an der negativen Elektrode nach der Elektrolyse angehäuften Silbers	2,078	3,221	2,803
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Silber	1,778	2,383	2,273
Um die negative Elektrode sind also im Ganzen nach der Elektrolyse angehäuft *mehr* Silber	0,300	0,838	0,530

Die gesammte Menge Silber, welche während der Abscheidung von 1 Aequivalent Silber am negativen Pol von der positiven zur negativen Elektrode übergeführt worden ist, beträgt also:

Digitized by Google

I. Bei Anwendung einer Platinelektrode am positiven Pol $\frac{0{,}300}{1{,}272} = 23{,}6$ Proc. des Aequivalents.

II. Bei Anwendung einer Silberelektrode am positiven Pol $\frac{0{,}847}{1{,}582} = 53{,}5$ Proc. des Aequivalents.

III. Bei Anwendung einer Silberelektrode am positiven Pol $\frac{0{,}5315}{1{,}0190} = 52{,}14$ Proc. des Aequivalents

J. Chlornatrium.

Die Lösung von Chlornatrium wurde zwischen Platinelektroden zersetzt. Dabei schied sich am positiven Pol Chlor, am negativen Natron und Wasserstoff aus, und es änderte sich so die Zusammensetzung der Lösung während der Elektrolyse.

Specifisches Gewicht der Lösung	1,03752
Gehalt an Na in 100 CC.	1,9420
Gewicht der Lösung am positiven Pol nach der Elektrolyse	99,04
Specifisches Gewicht derselben	1,03414
Volumen derselben	95,84
Gehalt derselben an Natrium	1,697
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Natrium	1,861
Die Lösung am positiven Pol enthält also nach der Elektrolyse *weniger* Natrium	0,164
Gewicht der Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse	95,99
Specifisches Gewicht derselben	1,04072
Volumen derselben	92,21
Gehalt derselben an Natrium	1,958
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält Natrium	1,791
Die Lösung am negativen Pol enthält also nach der Elektrolyse *mehr* Natrium	0,167
Gewicht des im Voltameter abgeschiedenen Kupfers	0,6025
Die dieser Menge aequivalente Menge Natrium beträgt	0,4374

Auf 1 Aequivalent abgeschiedenen Natriums ist also im Ganzen nach der Elektrolyse zum negativen Pol übergeführt im Mittel $\frac{0{,}1655}{0{,}4374} = 37{,}8$ Proc. des Aequivalents.

Digitized by Google

K. Essigsaures Bleioxyd.

Bei Anwendung einer positiven Elektrode von Platin lagerte sich auf derselben Bleisuperoxyd ab. Die Menge desselben war der Menge des auf der negativen Elektrode abgeschiedenen Bleies aequivalent. Die bei der Elektrolyse von *basisch* essigsaurem Bleioxyd stattfindenden Vorgänge, so wie die Untersuchung der elektrolytischen Wirkungen in anderen Fällen, durch welche einige in der vorliegenden Arbeit nur andeutungsweise berührte Punkte aufgeklärt werden sollen, behalte ich einer besonderen Mittheilung vor.

§. 3.

Die vorliegenden Versuche gestatten einige Schlüsse zu ziehen.

Zuerst zeigt sich, dafs bei der Elektrolyse des essigsauren Bleioxyds die Mengen des abgeschiedenen Bleies und Bleisuperoxyds sehr nahe aequivalent sind; ein Resultat, welches Matteucci nicht erhalten hatte. Jedenfalls war die von ihm angewandte Dichtigkeit des galvanischen Stromes zu grofs, als dafs aller am positiven Pol entwickelte Sauerstoff von der Bleilösung aufgenommen werden konnte.

In Betreff der Ueberführung der Substanzen bei der Elektrolyse in der einen oder anderen Richtung bestätigt sich das von Daniell schon aufgestellte Gesetz, dafs die Metalle und Basen vom positiven zum negativen Pol wandern, die Säuren in entgegengesetzter Richtung. Die bei verschieden concentrirten Lösungen übergeführten Mengen sind nahezu gleich.

Dagegen ist es vom wesentlichsten Einflufs auf die elektrolytischen Vorgänge, ob die Lösungen während der Zersetzung nur ihre Concentration, oder auch noch ihre Zusammensetzung ändern; ein Punkt, auf den Hr. d'Almeida aufmerksam gemacht hat, welchen aber Hr. Hittorf bei seiner neuesten Arbeit nicht vollständig berücksichtigt zu haben scheint.

Digitized by Google

Löst sich bei der Elektrolyse des schwefelsauren Kupferoxydes bei Anwendung einer Kupferelektrode am positiven Pol eine dem am negativen Pol abgeschiedenen Kupfer gleiche Menge Kupfer auf, so bleibt die Zusammensetzung der Lösung ungeändert. Der galvanische Strom, welcher nur zwischen dem schlechtleitenden Wasser und dem gutleitenden Salz sich theilt, durchfliefst fast ausschliefslich diefs letztere, und die Quantität des übergeführten Kupfers steigt bis zu 33 bis 34 Proc. des zersetzten Aequivalentes. Bei Anwendung einer Platinelektrode dagegen scheidet sich in der Lösung freie Schwefelsäure aus; der Strom theilt sich zwischen dieser und dem Salz, und bewegt dadurch eine verhältnifsmäfsig zu geringe Menge des letztern vom positiven Pole zum negativen. Es sinkt daher die Menge des übergeführten Kupfers auf 18 Proc. des Aequivalentes. Aehnliches ergiebt sich beim salpetersauren Kupferoxyd und Silberoxyd. Will man daher reine Resultate gewinnen, so mufs man die Zusammensetzung der Lösung, abgesehen von der Aenderung ihrer Concentration an beiden Polen während der Elektrolyse möglichst ungeändert erhalten. Diefs geschieht bei der Schwefelsäure und Salpetersäure, dem Kali und Natron durch die Elektrolyse selbst, bei den Salzen des Kupfers und Silbers durch Anwendung eines dem Metall im Salz gleichartigen Bleches als negative Elektrode. Dabei ist es wesentlich, diefs Blech möglichst grofs zu nehmen, und die Intensität des Stromes möglichst zu schwächen, dafs bei recht geringer Dichtigkeit desselben genau die, der am negativen Pol abgeschiedenen Menge Metall aequivalente Menge am positiven Pol gelöst werde. — Auch dürfen die Lösungen nicht allzuverdünnt genommen werden. Bei gröfserer Dichtigkeit des Stromes und bei zu grofser Verdünnung entzieht sich leicht ein Theil des an der positiven Elektrode abgeschiedenen Sauerstoffs der oxydirenden Thätigkeit. Säure wird frei, und die übergeführte Salzmenge ist zu gering.

Wie wesentlichen Einfluss auf diese secundären Verhältnisse die Concentration der Lösungen ausüben kann, zeigen

Digitized by Google

die oben angeführten Elektrolysen des essigsauren Kupferoxyds, bei welchen scheinbar die am negativen Pol abgeschiedene Kupfermenge die durch das Gesetz der festen elektrolytischen Action gebotene bedeutend übersteigt. Nichtsdestoweniger ist dieser Zuwachs an Kupfer nur durch die secundäre Einwirkung der elektrolytisch an jenem Pol abgeschiedenen Körper auf die in gröfseren oder geringeren Mengen herumliegenden Theilchen des essigsauren Kupferoxydes bedingt; denn je concentrirter die Lösung ist, desto mehr Kupferoxyd wird von dem dort elektrolytisch ausgeschiedenen Kupfer mitgerissen.

§. 4.

Bei den vorliegenden Versuchen war die Fortbewegung der Flüssigkeit durch den galvanischen Strom dadurch verhindert, dafs bei der geringsten Ueberführung derselben in der einen oder andern Richtung der Druck der an dem einen Pol ansteigenden Flüssigkeit das hydrostatische Gleichgewicht stets wieder herstellte. Um nun diese bei der Elektrolyse stattfindende Bewegung der Flüssigkeit gleichfalls genauer zu erforschen, wurde das eine Glasrohr des in §. 2 beschriebenen Apparates, welches in dem die negative Elektrode enthaltenden Glase stand, oberhalb durch eine poröse Thonplatte geschlossen. Das zweite Rohr, welches in das Glasgefäfs am positiven Pol tauchte, war unten verkürzt, dafs es nur etwa bis zur halben Höhe der Flüssigkeit in das Gefäfs hineinhing.

Bei Anwendung von Salzlösungen bestand die positive Elektrode stets aus dem auch in der Lösung enthaltenen Metall, und war auf dem Boden des Gefäfses hingelegt. Ein in sie eingeschraubter, mit einem Kautschukrohr umgebener Platindraht ragte aus dem Glase heraus und gestattete, sie mit dem positiven Pol der Daniell'schen Säule zu verbinden. Durch diese Anordnung wurde verhindert, dafs die am positiven Pol nach und nach specifisch schwerer werdende Flüssigkeit zur Thonwand gelangen konnte. Bei Anwendung von Schwefelsäure und Salpeter-

Digitized by Google

säure war das Glas an der positiven Elektrode durch eine senkrechte Glasplatte bis auf $\frac{1}{4}$ Zoll vom Boden in zwei Abtheilungen getheilt, in deren eine die aus Platinblech gebildete positive Elektrode, in deren andere die im Kautschukrohr befestigte Glasröhre eintauchte. Auch hier war so jedes Andringen der durch die Elektrolyse veränderten Flüssigkeit am positiven Pol zu der Thonwand vermieden. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Kautschukschlauch entfernt und die Lösung am negativen Pol besonders analysirt. In den Stromkreis war das oben erwähnte Kupfervoltameter eingeschaltet.

§. 5.

Folgende sind einige der mit dem so vorgerichteten Apparate erhaltenen Zahlenresultate:

A. Schwefelsäure.

	I.	II.
Specifisches Gewicht der Lösung	1,06254	1,04006
Gehalt in 100 CC. an wasserfreier Schwefelsäure	7,656	4,736
Gewicht der Lösung am negativen Pol vor der Elektrolyse	126,12	124,35
Volumen derselben	118,6	119,53
Gehalt derselben an wasserfreier Schwefelsäure	9,088	5,663
Gewicht der Lösung nach der Elektrolyse	128,37	125,69
Specifisches Gewicht derselben	1,05688	1,03838
Volumen derselben	121,4	121,04
Gehalt derselben an wasserfreier Schwefelsäure	8,459	5,493
Die Lösung enthält also nach der Elektrolyse weniger Schwefelsäure	0,629	0,170
Ihr Volumen hat zugenommen um	2,8	1,51
Gewicht des während der Elektrolyse im Voltameter abgeschiedenen Kupfers	3,770	1,174
Die diesem Kupfer aequivalente Menge $\dot{S}$ beträgt	4,760	1,483

Digitized by Google

Auf 1 Aequivalent (1 Gramm) abgeschiedener Schwefelsäure sind also am negativen Pol nach der Elektrolyse weniger $\dddot{S}$

I. $\frac{0,629}{4,760} = 13,2$ Proc.;

II. $\frac{0,170}{1,483} = 11,47$ Proc. des Aequivalents.

Die Zunahme der Volumina beträgt in derselben Zeit:

I. $\frac{2,8}{4,7601} = 0,588$ CC.;

II. $\frac{1,51}{1,483} = 1,020$ CC.

Nimmt man an, diese CC. seyen von dem Gehalte der unveränderten Lösung, so enthalten sie:

I. 4,50 Proc.; II. 4,83 Proc.

des abgeschiedenen Aequivalentes an Schwefelsäure.

Subtrahirt man diese Mengen als durch den Transport der Flüssigkeit zum negativen Pol hinübergeführt von dem Gehalt der an diesem befindlichen Lösung, so enthält sie auf 1 Aequivalent abgeschiedener Schwefelsäure nach der Elektrolyse

I. 17,7 Proc.; II. 16,30 Proc.

des Aequivalents an $\dddot{S}$ weniger, als vorher.

B. Salpetersäure.

Da die Lösung am negativen Pol sich durch Bildung von Untersalpetersäure verändert, sind die Resultate der Elektrolyse nicht frei von Nebeneinflüssen und nicht ganz zuverlässig. Es wurde die Lösung am positiven Pol untersucht, in welche das Rohr nur bis wenig unter die Oberfläche tauchte.

	Vor der Elektrolyse.	Nach der Elektrolyse.
Gewicht der Lösung am positiven Pol	96,73 Grm.	93,45 Grm.
Specifisches Gewicht	1,01416	1,01668
Volumen derselben	95,38 CC.	91,89 CC.
Gehalt an $\dddot{N}$	2,304	2,699

Digitized by Google

Das Gewicht der $\dddot{N}$ am positiven Pol hat sich also *vermehrt* um . . . . . 0,395 Grm.
Das Volumen der Lösung daselbst hat sich *vermindert* . . . . . 3,49 CC.
Gewicht des im Voltameter gleichzeitig abgeschiedenen Kupfers . . . . . 2,269 Grm.
Diesem sind aequivalent $\dddot{N}$ . . . . . 3,867 Grm.

Auf 1 Aequivalent oder Gramm abgeschiedener $\dddot{N}$ finden sich also am positiven Pol

$$\frac{0,395}{3,867} = 10,2 \text{ Proc.}$$

des Aequivalents mehr als vor der Elektrolyse.

Zugleich sind gewandert vom positiven zum negativen Pol

$$\frac{3,49}{3,867} = 0,9024 \text{ CC.}$$

Diese als unveränderte Lösung betrachtet, würden enthalten

2,18 Proc. des Aequivalents $\dddot{N}$.

Addirt man diese 2,18 zu dem Ueberschufs von 10,2 Proc. des Aequivalents $\dddot{N}$ in der positiven Lösung nach der Elektrolyse, so erhält man den Ueberschufs an $\dddot{N}$, welche sie enthält, wenn die Ueberführung der Flüssigkeit *nicht* berücksichtigt wird,

= 12,38 Proc. des Aequivalents.

Bei einer zweiten Elektrolyse von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,0310, welche in 100 CC. 6,642 Gr. $\dddot{N}$ enthält, wanderten auf 2,237 Grm. im Voltameter abgeschiedenen Kupfers (aequivalent 3,813 Gr. $\dddot{N}$) 1,26 CC. Flüssigkeit vom positiven zum negativen Pol, also auf 1 Gramm abgeschiedenen Kupfers

$$\frac{1,26}{3,813} = 0,330 \text{ CC.}$$

welche als ursprüngliche Lösung enthalten würde

0,0219 Gr. $\dddot{N}$.

Digitized by Google

C. Schwefelsaures Kupferoxyd.

	I.	II.	III.
Specifisches Gewicht der Lösung . .	1,09628	1,08139	1,06036
Gehalt an Kupfer in 100 CC. . . .	3,793	3,118	2,263
Gewicht der Lösung am negativen Pol vor der Elektrolyse	116,56	114,84	117,07
Volumen derselben	106,34	106,19	110,4
Gehalt derselben an Kupfer	4,033	3,310	2,499
Gewicht der Lösung nach der Elektrolyse	128,87	126,45	132,33
Specifisches Gewicht derselben . . .	1,07912	1,06788	1,04792
Volumen derselben	119,43	118,40	126,33
Gehalt derselben an Kupfer	3,741	3,079	2,272
Gewicht des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Kupfers	1,181	0,904	0,923
Die Lösung enthält also im Ganzen Kupfer	4.922	3,983	3,195
Sie enthielt nach der Elektrolyse mehr Kupfer	0,889	0,673	0,696
Ihr Volumen hat zugenommen um CC.	13,09	12,21	15,93

Auf 1 Gramm (= 1 Aeq.) abgeschiedenen Kupfers sind also nach der Elektrolyse:

$$\text{I. } \frac{0{,}889}{1{,}181} = 75{,}27 \text{ Proc.}; \qquad \text{II. } \frac{0{,}673}{0{,}904} = 74{,}45 \text{ Proc.};$$

$$\text{III. } \frac{0{,}696}{0{,}923} = 75{,}41 \text{ Proc.}$$

des Gramms Kupfer vom positiven zum negativen Pol transportirt.

Das Volumen, um welches sich in derselben Zeit die Lösung am positiven Pol vermehrt, die am negativen Pol vermindert hat, beträgt;

$$\text{I. } \frac{13{,}09}{1{,}181} = 11{,}09 \text{ CC.}; \qquad \text{II. } \frac{12{,}21}{0{,}904} = 13{,}51 \text{ CC.}$$

$$\text{III. } \frac{15{,}93}{0{,}923} = 17{,}26 \text{ CC.}$$

Nimmt man an, diese Zunahme des Volumens werde durch eine Ueberführung der unveränderten Lösung her-

Digitized by Google

vorgebracht, so berechnet sich in derselben der Gehalt an Kupfer zu

I. 42,0 Proc.; II. 42,1 Proc.; III. 39,1 Proc. des Gramms.

Nach Abzug dieser Mengen von den oben gefundenen bleibt die ohne Berücksichtigung der übergeführten Lösung transportirte Menge bei

I. = 33,3; II. = 32,3; III. = 36,3 Proc. des Aequivalents.

D. Salpetersaures Kupferoxyd.

	I.	II.	III.	IV.
Specifisches Gewicht der Lösung	1,0689	1,06020	1,05364	1,03528
Gehalt an Kupfer in 100 CC.	2,7785	2,427	2,163	1,419
Gewicht der Lösung am negativen Pol vor der Elektrolyse	104,23	103,18	122,12	101,50
Volumen derselben . . .	97,50	97,33	115,91	98,04
Gehalt derselben an Kupfer	2,709	2,363	2,567	1,391
Gewicht der Löung nach der Elektrolyse	105,1	104,97	125,68	103,33
Specifisches Gewicht derselben	1,04642	1,03216	1,02944	1,0273
Volumen derselben . . .	100,51	101,7	122,1	100,58
Gehalt an Kupfer	1,882	1,319	1,450	1,105
Gewicht des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Kupfers	1,453	1,903	1,977	0,550
Im Ganzen ist am negativen Pol angehäuft Kupfer . .	3,335	3,222	3,427	0,655
Daselbst ist also nach der Elektrode mehr Kupfer .	0,626	0,859	0,920	0,264
Ihr Volumen hat zugenommen um CC.	3,01	4,36	6,10	2,54
Gleiche Volumina der unzersetzten Lösung hatten enthalten Kupfer	0,0835	0,106	0,132	0,036

Auf ein Gramm abgeschiedenen Kupfers enthält also die Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse mehr Kupfer als vor derselben:

Digitized by Google

I. $\frac{0,626}{1,453} = 43,1$ Proc.; II. $\frac{0,859}{1,903} = 45,4$ Proc.;
III. $\frac{0,920}{1,977} = 46,5$ Proc.; IV. $\frac{0,264}{0,550} = 48,0$ Proc.

Das Volumen, um welches sich in derselben Zeit die Lösung am negativen Pol vermehrt hat, beträgt:

I. 2,072; II. 2,291; III. 3,086; IV. 4,618 CC.

Nimmt man an, dafs die Zunahme des Volumens der Lösung durch Ueberführung von unzersetzter Lösung bedingt sey, so würde die in dieser Art übergeführte Kupfermenge auf ein Aequivalent abgeschiedenen Kupfers betragen:

I. $\frac{0,0835}{1,453} = 5,7$ Proc.; II. $\frac{0,106}{1,903} = 5,5$ Proc.;
III. $\frac{0,132}{1,977} = 6,7$ Proc.; IV. $\frac{0,036}{0,550} = 6,55$ Proc. des Aeq.

Nach Abzug dieser Quantitäten wären durch den Strom, ohne die Ueberführung der Lösung zu berücksichtigen, auf ein Aequivalent abgeschiedenen Kupfers transportirt

I. 37,4 Proc.; II. 39,6 Proc.; III. 39,8 Proc.;
IV. 41,4 Proc. des Aequivalentes.

E. Salpetersaures Silberoxyd.

	I.	II.	III.
Specifisches Gewicht der Lösung . . .	1,07054	1,07028	1,02648
Gehalt der Lösung an Silber in 100 CC.	5,066	5,048	1,9018
Gewicht der Lösung am negativen Pol vor der Elektrolyse	111,52	103,97	102,46
Volumen derselben	104,18	97,14	99,815
Gehalt derselben an Silber	5,278	4,903	1,899
Gewicht der Lösung nach der Elektrolyse	116,12	110,24	114,80
Specifisches Gewicht derselben . . .	1,05654	1,05254	1,01812
Volumen derselben	109,91	104,74	112,765
Gehalt an Silber	4,463	3,952	1,465
Gewicht des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Silbers	2,239	2,765	1,342
Gesammtmenge des an dem negativen Pol angehäuften Silbers	6,702	6,717	2,807

Digitized by Google

	I.	II.	III.
Daselbst ist also nach der Elektrolyse mehr Silber	1,424	1,814	0,908
Das Volumen der Lösung am negativen Pol hat zugenommen um CC. . .	5,73	7,60	12,955
Ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung enthält an Silber	0,2903	0,383	0.2464

Auf ein Gramm (= 1 Aeq.) des abgeschiedenen Silbers enthält also die Lösung am negativen Pol nach der Elektrolyse mehr Silber als vorher:

I. $\frac{1,424}{2,239} = 63,60$ Proc.; II. $\frac{1,814}{2,765} = 65,61$ Proc.; III. $\frac{0,908}{1,342} = 67,66$ Proc.

In derselben Zeit wurden transportirt von der Lösung

I. $\frac{5,73}{2,239} = 2,559$ CC. II. $\frac{7,60}{2,765} = 2,749$ CC.

III. $\frac{12,955}{1,342} = 9,650$ CC.

Nimmt man an, die Zunahme des Volumens der Lösung sey durch Ueberführung der unzersetzten Lösung bedingt, so würde die mit dieser übergeführte Silbermenge auf ein Aequivalent abgeschiedenen Silbers betragen.

I. $\frac{0,2903}{2,239} = 12,96$ Proc.; II. $\frac{0,383}{2,765} = 13,88$ Proc.; III. $\frac{0,2464}{1,342} = 18,36$ Proc.

Nach Abzug dieser Menge werden ohne die in der Lösung übergeführte Menge vom positiven zum negativen Pol transportirt auf ein Aequivalent abgeschiedenen Silbers.
I. 50,64 Proc.; II. 51,73 Proc.; III. 49,3 Proc. des Aeq.

§. 6.

Die im vorigen Paragraphen mitgetheilten Zahlen lassen einige Folgerungen zu, welche im Stande sind, die Vorgänge der mechanischen Wanderung der Körper durch den galvanischen Strom bei der Elektrolyse etwas näher zu begründen.

Anfänglich hatte ich geglaubt, die elektrolytischen Vorgänge in Salzlösungen in der Weise erklären zu können,

Digitized by Google

dafs vielleicht der Strom in der Lösung sich theile; der weitaus gröfste Theil das Salz zersetze, und aus demselben durch die Elektrolyse selbst genau ein Atom der Basis zum positiven, ein Atom der Säure zum negativen Pol transportirt würde, wie diefs die ersten Ansichten über die elektrolytische Wirkung des Stromes erfordern würden. Auf diese Weise wäre in der That ein Atom der Basis mehr am negativen Pol. Ein sehr kleiner, für die Elektrolyse verschwindender Theil wäre durch das Wasser geflossen, hätte diefs in sehr kleiner Menge zersetzt, dafür aber eine um so gröfsere Menge mechanisch transportirt, und hierdurch vom negativen Pol die ursprüngliche Lösung verdrängt, welche zum positiven Pol zurückgetreten wäre. Es hätte sich auf diese Art die bei den Elektrolysen der Salze statthabende Erscheinung erklären lassen, dafs nach der Zersetzung am negativen Pol nicht ein ganzes Atom, sondern nur ein Theil desselben zu viel vorhanden ist.

Wäre diese Ansicht richtig gewesen, so hätte die Thonwand das Zurücktreten der unzersetzten Lösung zum positiven Pol verhindern, und dann in der am negativen Pol aufgehäuften Lösung nach geschehener Elektrolyse ein Atom der Basis mehr seyn müssen, als vor der Zersetzung.

Diese Ansicht wird durch die vorliegenden Versuche widerlegt. Es ist nach diesen auch bei Anwendung der Thonwand nur ein bestimmter Theil des Atomes, z. B. bei Kupfervitriol 74,5 Proc. desselben, zum negativen Pol übergeführt.

Dagegen lassen obige Zahlenwerthe wohl folgende Schlüsse zu:

1) Die *bei Anwendung einer Thonwand* von dem positiven zum negativen Pol transportirte Menge der Basis bleibt für verschiedene Concentrationen *innerhalb gewisser Gränzen* nahe dieselbe.
2) die transportirte Menge ist bei Anwendung der Thonwand gröfser, als die ohne Anwendung der Thonwand hinübergeführte. Bei der Schwefelsäure und Salpe-

Digitized by Google

tersäure, bei welchen ohne Thonwand ein Transport der Säure vom negativen zum positiven Pol erfolgt, wird dagegen diese Menge kleiner.

3) Aufser der Basis wird bei Anwendung einer Thonwand noch Flüssigkeit zum negativen Pol transportirt, und das Volumen der Lösung nimmt daselbst zu. Dieser Transport zeigt sich nicht nur bei den Salzlösungen, sondern auch bei den bestleitenden Lösungen, z. B. bei Schwefelsäure und Salpetersäure.

4) Nimmt man an, die Zunahme des Volumens der Lösung am negativen Pol sey durch einfache Ueberführung der unzersetzten Lösung bedingt, so zeigt sich, dafs bei verschiedenen Concentrationen die so transportirten Mengen der Lösung nahezu dem Salzgehalt umgekehrt proportional sind, also *annähernd gleiche Quantitäten Salz* enthalten.

5) Subtrahirt man diese Quantitäten von den durch den Strom *mit* Anwendung der Thonwand zum negativen Pol geführten Mengen Salz, so bleiben die Mengen zurück, welche *ohne* Anwendung der Thonwand gleichfalls transportirt würden.

6) Mit wachsender Verdünnung nimmt bei Anwendung der Thonwand die Gesammtmenge des transportirten Salzes und die Menge des in der unveränderten Lösung transportirten Salzes allmählich ein wenig zu, (bei salpetersaurem Silber- und Kupferoxyd).

Demnach könnte man annehmen, dafs *bei* Anwendung der Thonwand die Wirkung des Stromes eine doppelte wäre; erstens würde der Strom die Salzlösung wie ohne Anwendung der Thonwand zersetzen, und in ihr Substanzen vom positiven zum negativen Pol oder umgekehrt überführen; zweitens aber auch unveränderte Lösung durch die Thonwand fortbewegen. — Der erste Theil der Wirkung wäre dann von dem zweiten ganz unabhängig.

Indefs scheint es mir, als wenn man diese beiden Wirkungen nicht so völlig von einander trennen dürfe.

Digitized by Google

Jedenfalls sehen wir bei der Elektrolyse der Salze ohne Thonwand gleichfalls eine Zunahme des Gehalts der Lösung am negativen Pol an Basis nach der Elektrolyse, genau wie sie durch den Transport der Lösung selbst unter Benutzung der Thonwand nur noch stärker erfolgt. Es ist wohl kaum anzunehmen, dafs jene beiden Processe, welche in gewisser Beziehung dasselbe bewirken, unabhängig von einander sind.

§. 7.

Nachdem sich gezeigt hat, dafs die Theorie von Grotthuss so wie die von Daniell aufgefundenen Resultate nicht in allen Beziehungen durchgreifend die Elektrolyse erklären, dafs auch die Vermuthung, die elektrolytischen Vorgänge seyen allein aus der Zersetzung des das Salz lösenden Wassers abzuleiten, nicht ausreichend ist, ist der Versuch von Hrn. Hittorf gemacht, die verschiedene Anhäufung an beiden Polen durch die Annahme zu erklären, dafs die Ionen bei der Elektrolyse mit ungleicher Geschwindigkeit zu beiden Polen durch den Elektrolyten wandern, und so die Vereinigung der sich in der Lösung begegnenden entgegengesetzten Ionen nicht stets in der Mitte zwischen beiden erfolge. Es würde diese Annahme freilich erklären, weshalb das Metall nach der Elektrolyse in gröfserer Menge am positiven Pol vorhanden ist, als die Säuren und der Sauerstoff am negativen. Indefs ist diese Annahme doch nicht einfach. Sie setzt an Stelle der einen unbekannten Gröfse, welche die Quantität des zum negativen Pol geführten Kathions angiebt, zwei andere, welche die relativen Wege der Ionen bezeichnen. Es würde daher jene Annahme zwar wohl geeignet seyn, die durch die Versuche erhaltenen einfachen Zahlenresultate einer allgemeinen Anschauung unterzuordnen; allein sie scheint doch nicht völlig in den uns bis jetzt bekannten Thatsachen begründet, um so mehr als in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser und Alkohol) diefs relative Verhältnifs der Wege der Ionen ein anderes werden würde.

Digitized by Google

Dieser Annahme, welche eine Einwirkung des elektrischen Stromes auf *beide* in einem Salz verbundene Ionen, und zwar eine ungleich kräftige Einwirkung auf dieselben voraussetzt, steht die von Hrn. Schönbein ausgesprochene Theorie gegenüber.

Hr. Schönbein tritt der von Daniell wieder aufgenommenen Ansicht Davy's entgegen, nach welcher nach der Analogie der wenigen Haloidsalze die sämmtlichen übrigen Salze zusammengesetzt sind aus einem Metall, verbunden mit einem überoxydirten elektronegativen Radical ($KS = K + SO_4$ = Oxysulfionkalium). Diese unwahrscheinliche Ansicht brachte in der That eine Anzahl hypothetischer Körper in die Wissenschaft, von denen bis jetzt noch nicht einer wirklich darzustellen ist. Vielmehr glaubt Hr. Schönbein nach der alten Annahme die Haloidsalze (Chlornatrium u. s. f.) einfach wieder als Sauerstoffsalze (Muriumsaures Natron u. s. f.) ansehen zu können, und die Haloide selbst als Superoxyde betrachten zu dürfen, wozu ihn die übrigen Analogien führen. Dann wären wenigstens nur vier unbekannte Radicale, des Chlors, Broms, Jods, Fluors (?) anzunehmen, alle Salze wären gleich zusammengesetzt als Sauerstoffsalze, und in allen wäre der elektrolytische Vorgang derselbe. — In Betreff der Elektrolyse stützt sich Hr. Schönbein auf die Erfahrung, dafs die nicht nach der Formel RO zusammengesetzten Körper nicht elektrolysirt werden können. Auch in einem Salz, sey es, dafs seine Basis ein Metalloxyd, sey es, dafs sie Wasser ist, wird nach ihm nur die nach jener Formel gebildete Basis zersetzt, nicht aber die Säure. — Die Elektrolyse sämmtlicher Salze beruht nur auf der Ozonisirung des Sauerstoffs der Basis der dem Strom unterworfenen Salztheilchen. Er entweicht als Ozon am positiven Pol. Zugleich sollen die Metalltheilchen einen Anstofs in der Richtung des positiven Stromes erhalten, und sich dadurch zu den ozonisirten Sauerstofftheilchen der folgenden Salzmolecule begeben. Hierdurch würde der dem negativen Pol zunächst liegende Salztheil sein Metall auf der nega-

Digitized by Google

tiven Elektrode ablagern. Der die Metalltheilchen der Basis bewegende Anstofs wird durch die Betrachtung der analogen Erscheinung bei der Fortbewegung der Flüssigkeiten durch den Strom motivirt. — Die Säure würde nach dieser Ansicht an ihrer Stelle verbleiben, und sich nur stets mit den neugebildeten Salztheilchen wieder vereinen. Am positiven Pol würde sie eventualiter die durch den entbundenen ozonisirten Sauerstoff oxydirte positive Elektrode auflösen, wie z. B. bei der Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxydes unter Anwendung einer positiven Elektrode von Kupfer.

Nach dieser Ansicht, zu deren Aufstellung Hr. Schönbein hauptsächlich durch die Erfahrung bewogen wurde, dafs der an der positiven Elektrode auftretende Sauerstoff ozonisirt ist, würde in dem letzterwähnten Beispiel die Concentration der Lösung während des ganzen elektrolytischen Vorganges an allen Orten unverändert bleiben, während doch der Salzgehalt der Lösung am positiven Pol zunimmt. Obige Ansicht war indefs auch ausgesprochen, ehe noch durch die von Hittorf mit grofser Ausdauer unternommene weitere Ausführung der ausgezeichneten, aber gerade in dieser Hinsicht unvollständigen Versuche von Daniell die Ueberführung der Salztheile genauer in ihren Einzelheiten bekannt war.

Wenn ich es wagen darf, nach den vorliegenden Versuchen eine Ansicht über den Vorgang der Elektrolyse auszusprechen, so scheint es mir am natürlichsten, in dem einen Punkt Hrn. Schönbein zu folgen, dafs wir die Hauptwirkung bei der galvanischen Zersetzung als vom *positiven* Pol ausgehend betrachten. Wenn wir auch noch nicht unbedingt in allen Beziehungen zu der Annahme einer einzigen (positiven) Elektricität zurückkehren dürfen, so sehen wir doch in vielen Fällen ein besonderes Hervortreten der positiven Elektricität, wie wir ja schon im Sprachgebrauch durch die Bezeichnung des positiven ihr einen gewissen Vorrang einräumen. Freilich ist durch die klassischen Untersuchungen von Riefs gezeigt, dafs weder die

Digitized by Google

stärkere Ausbreitung der positiv-elektrischen Lichtenbergischen Figuren, noch die viel augenfälligere Erscheinung der positiven Lichtbüschel an Spitzen unmittelbar einen wesentlichen Unterschied in der Bewegung der entgegengesetzten elektrischen Fluida anzeigen, sondern jene Unterschiede zwischen den Erscheinungen der positiven und negativen Elektricität gröfstentheils durch secundäre Wirkungen bedingt sind. Auch haben die Beobachtungen von Van Breda ergeben, dafs die ungleiche Verbrennung der Kohlenspitzen im galvanischen Lichtbogen nur Folge äufserer Umstände seyn soll. Dennoch deutet die Fortbewegung der vom Strom durchflossenen Substanzen in der Richtung der positiven Elektricität, mag sie durch die kräftige Elektricitätsentwickelung einer Hydroelektrisirmaschine, oder durch den galvanischen Strom hervorgerufen seyn, ein wesentliches Ueberwiegen der Bewegungsrichtung der positiven Elektricität an. Auch die durch Inductionsströme im luftleeren Raum erzeugte Lichterscheinung, welche Gaugain zuerst beobachtet, und Riefs mit der ihm eigenthümlichen Schärfe erklärt hat, zeigt einen solchen Unterschied.

Der durch die positive Elektrode in die Salzlösung eintretende Strom theilt sich nach meiner Meinung in zwei Theile; ein sehr grofser Theil durchfliefst das Salz, ein sehr kleiner, für die elektrolytischen Vorgänge in den meisten Fällen ganz zu vernachlässigender das Lösungsmittel. — Diese Annahme ergiebt sich aus der verhältnifsmäfsig äufserst schlechten Leitungsfähigkeit des Wassers, welche durch Zusatz sehr geringer Mengen Salz so bedeutend verbessert wird.

Der *rein elektrolytische* Vorgang würde nun darin bestehen, dafs die an dem positiven Pol in die Lösung eintretende Elektricität das sogenannte elektronegative Element des zunächst liegenden Molecüles des Salzes anzieht, sey es nun, dafs zuerst die Säure des Salzes zum positiven Pol angezogen wird, und sodann der Sauerstoff der Basis als Ozon gleichfalls dahin sich wendet, oder beide

Digitized by Google

zugleich daselbst frei werden. (Beim Cu O SO also SO_3 und O.)

Das Metall des dem Pol zunächst liegenden Molecüles würde dadurch, von der Säure und dem Sauerstoff befreit, an seiner Stelle liegen bleiben, und sich im Entstehungsmoment im activen Zustand, ganz wie es auch die Grotthuss'sche Theorie verlangt, mit dem elektronegativen Element des zweiten Molecüles vereinen, *ohne indefs von seiner Stelle zu weichen.* Dasselbe geschähe mit dem auf diese Weise freigewordenen Metall des dritten Molecüles u. s. w., so dafs zuletzt an der negativen Elektrode das Metall des letzten Molecüles sich ausscheiden würde. Die am positiven Pol frei werdende Säure und der Sauerstoff entweichen und lösen sich in der umgebenden Flüssigkeit. Würde den freien elektronegativen Elementen ein in ihnen lösliches Metall dargeboten, wie z. B. bei der Elektrolyse des schwefelsauren Kupferoxydes unter Anwendung einer Kupferelektrode am positiven Pol, so würden dieselben sich gleich mit dem Metall (Kupfer) zu neuem Salz verbinden, welches sich bei nicht zu grofser Concentration im umgebenden Medium löst, sonst aber in Krystallen niederfällt.

Auf diese Weise würde nach der Elektrolyse von schwefelsaurem Kupferoxyd in der Flüssigkeit am positiven Pol ein Atom schwefelsaures Kupferoxyd mehr seyn, während am negativen Pol zwar ein Atom Kupfer von den mit ihm verbundenen Elementen verlassen, metallisch niedergefallen ist, indefs dennoch die Gesammtmenge des daselbst vorhandenen Kupfers (also des niedergefallenen und des noch in Lösung befindlichen zusammen) nicht geändert ist.

Bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure zwischen Platin-Elektroden würde derselbe Vorgang stattfinden, nur dafs hier nach der Elektrolyse sich am positiven Pol ein Atom Schwefelsäure mehr, am negativen Pol ein Atom weniger findet. Bei der Elektrolyse von kaustischem Kali und Natron bliebe dagegen der Gehalt der Lösungen constant, wenn man den Verlust des secundär zersetzten Wassers vernachlässigt.

Digitized by Google

Zu diesem normalen rein elektrolytischen Vorgange tritt nun eine zweite Wirkung des Stromes, welche wir mit dem Namen seiner *mechanischen* Wirkung bezeichnen möchten. Der Strom bewegt zugleich mit der obigen elektrolytischen Wirkung alle ihm entgegenstehenden Substanzen vom positiven zum negativen Pol. Zuerst wandert daher das in der Lösung befindliche Salz. Die Lösung am positiven Pol verdünnt sich daher. — Dann aber wandert auch das Lösungsmittel (Wasser) selbst. — Wenn schon die *elektrolytische* Wirkung des kleinen Theils des galvanischen Stromes, welcher durch letzteres fliefst, zu vernachlässigen ist, so ist diefs für die *mechanische* Thätigkeit desselben Theiles doch nicht der Fall, da diese bei Weitem energischer hervortritt, als jene. So habe ich in einer früheren Arbeit gezeigt, dafs ein Strom, der in einer bestimmten Zeit ein bestimmtes Volumen Knallgas aus reinem Wasser entwickelt, in derselben Zeit etwa das dreifache Volumen an Wasser vom positiven zum negativen Pol transportirt. Auf ein Gramm zersetzten Wassers würden demnach von dem Strom in derselben Zeit etwa 5600 Gramm Wasser transportirt werden.

Ohne Anwendung der Thonwand würde sich das so bewegte Salz und Wasser am negativen Pol anhäufen, und daher ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung vermöge des hydrostatischen Druckes zum positiven Pol zurückfliefsen. Die Thonwand verhindert diese Wirkung, und so kann man nur bei Anwendung dieser die ganze Menge der transportirten Substanzen ermitteln.

Aus dieser Anschauung würde sich auch einfach ergeben, weshalb *in gewissen Gränzen* die Zunahme des Volumens der Lösung an der negativen Elektrode der Concentration der Lösung umgekehrt proportional ist.

Wir können annehmen, dafs wenn in einem bestimmten Raum eine doppelte Menge eines leitenden Körpers vertheilt ist, die Leitungsfähigkeit eine doppelte wird. Ein Beweis davon ist, dafs bei kleinen Beimengungen von Salz

Digitized by Google

zu einem sehr schlechten Leiter, z. B. Wasser, die Leitungsfähigkeit zuerst dem Salzgehalt proportional steigt.

Es durchfliefse ein Strom von der Intensität J eine Lösung, welche die Salzmenge α in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst enthält. Ist die Leitungsfähigkeit des in diesem Raum befindlichen Wassers $= \lambda_w$, die eines Gewichttheils Salz, welches in dem Wasser vertheilt ist $= \lambda_s$ und bezeichnen die Werthe i_w und i_s die Intensitäten der durch das Wasser und das Salz gehenden Theile des Hauptstromes, so werden sich verhalten

$$i_w : i_s = \lambda_w : \alpha\lambda_s$$

$$i_w + i_s : i_s = \lambda_w + \alpha\lambda_s : \lambda_w$$

$$i_w = \frac{\lambda_w \cdot (i_w + i_s)}{\lambda_w + \alpha\lambda_s} = \frac{J\lambda_w}{\lambda_w + \alpha\lambda_s}$$

Wenn die Leitungsfähigkeit des Wassers λ_w gegen die des Salzes $\alpha\lambda_s$ verschwindet, so wird die Formel sich ändern in

$$i_w = \frac{J\lambda_w}{\alpha\lambda_s}.$$

Es ist demnach innerhalb der angegebenen Gränzen die Intensität des durch das Wasser fliefsenden Theiles des Hauptstromes dem Salzgehalt der Lösung umgekehrt proportional.

Da nun, wie ich gezeigt habe, die von Strömen von verschiedener Intensität bewegten Flüssigkeitsmengen jenen Intensitäten direct entsprechen, mufs auch in diesem Fall die zum negativen Pol transportirte Wassermenge und die Volumenzunahme daselbst, dem Werthe $\frac{1}{\alpha}$, also dem Salzgehalt der Lösungen umgekehrt proportional seyn.

Es ist indefs bei diesen Betrachtungen vorausgesetzt, dafs die Leitungsfähigkeit des Wassers gegen die des Salzes verschwindet, und dafs die zu gleichen Volumen des Lösungsmittels (Wasser) hinzugesetzten Mengen Salz das Volumen nicht wesentlich ändern. Da diefs nicht der Fall ist, vielmehr in demselben Raum mit zunehmender Salzmenge die Wassermenge abnimmt, so mufs mit zunehmender Concentration die transportirte Flüssigkeitsmenge ein

Digitized by Google

wenig abnehmen, wie auch die in §. 6 beschriebenen Versuche ergeben.

Nach diesen Vorbetrachtungen läfst sich innerhalb der angedeuteten Gränzen das Verhältnifs des zugleich in einer Lösung transportirten Wassers und Salzes bestimmen.

Die folgende Tabelle enthält einige derartige Angaben. In derselben sind unter I die Mengen Substanz verzeichnet, welche in 1000 CC. der Lösung enthalten sind; unter II*a* sind die ganzen Mengen *Salz* angegeben, welche bei Abscheidung von 100 Grm. Radical ($\dot{S}$, $\dot{N}$, Cu, Ag) vom positiven zum negativen Pol transportirt sind; unter II*b* die in diesen enthaltenen Mengen Radical; unter III ist die in gleicher Zeit erfolgte Volumzunahme der Lösung am negativen Pol angegeben. Die Columne IV giebt die Menge Radical, welche in eine dieser Volumzunahme entsprechenden Menge der unzersetzten Lösung enthalten wäre; die Columne V die Differenz zwischen den in II*b* und IV verzeichneten Werthen, d. i. die Zunahme an Radical am negativen Pol ohne Anwendung der Thonwand.

I.	II*a*. Salz. Gramm.	II*b*. Metall. Proc.	III. Wasser. Cubikcent.	IV. Metall. Proc.	V. Metall. Proc.
49 gr. $\dot{S}\dot{H}$ (1 Aeq.)	108,45 $\dot{S}\dot{H}$	88,5	123	4,8	83,7
63 gr. $\dot{N}\dot{H}$ (desgl.)	104,4 $\dot{N}\dot{H}$	(89,8)	(40)	(2,2)	(87,6)
79,68 gr. $Cu\dot{S}$ »	183,0 $Cu\dot{S}$	74,45	1330	42,0	32,45
93,68 gr. $Cu\dot{N}$ »	127,0 $Cu\dot{N}$	43,1	181	5,7	37,4
170 gr. $Ag\dot{N}$ »	100,1 $Ag\dot{N}$	63,6	120	13,0	50,6

§. 8.

Schon in einem früheren Aufsatz glaubte ich bewiesen zu haben, dafs wenigstens für Lösungen von Kupfervitriol innerhalb gewisser Gränzen die Kraft, mit welcher die Salzlösung durch galvanische Ströme von gleicher Intensität durch eine Thonwand fortgeführt wird, unter sonst gleichen Verhältnissen dem Leitungswiderstand der Lösungen direct proportional ist. Die Gröfse dieser Kraft wurde

Digitized by Google

durch eine Druckhöhe von Quecksilber gemessen, welche auf der Seite der negativen Elektrode angebracht, genau der fortführenden Wirkung des galvanischen Stromes das Gleichgewicht hielt.

Eine Vereinigung dieses Resultates mit den in §. 6 entwickelten Anschauungen schien nahe zu liegen. Namentlich mufste die dort ausgesprochene Beziehung, nach welcher die Zunahme des Volumens der Lösung am negativen Pol bei der Anwendung einer Thonwand dem Salzgehalt der Lösung umgekehrt entspricht, mit jenem Resultat der früheren Arbeit übereinstimmen.

Bei der Bewegung der Flüssigkeiten durch die Thonwand vermöge des galvanischen Stromes mufs stets die Reibung der Flüssigkeiten in derselben überwunden werden. Wir werden uns eine solche poröse Wand als ein System sehr enger Röhren vorstellen können.

Nach den Versuchen von Hagen und Poiseuille sind die Quantitäten (q) verschiedener Flüssigkeiten, welche durch einen hydrostatischen Druck durch sehr enge Röhren bewegt werden, den Druckhöhen (h) direct, der Länge der Röhren λ umgekehrt und der vierten Potenz ihrer Radien (r^4) direct proportional. Endlich sind sie einer für die verschiedenen Flüssigkeiten sich ändernden Constante $\varkappa$ umgekehrt entsprechend, welche letztere wir vorläufig mit dem Namen der Zähigkeitsconstante der Flüssigkeiten bezeichnen können. Es wird demnach seyn

$$q = \frac{hr^4}{\varkappa\lambda} \text{ const.}$$

Es schien für die vorliegende Untersuchung von Wichtigkeit, diese Zähigkeit der Flüssigkeiten ein wenig weiter zu verfolgen.

Die *Kraft der Cohäsion* der Flüssigkeiten kann man im Allgemeinen in doppelter Weise betrachten. Das eine Mal kann man die Kraft bestimmen, welche erforderlich ist, um *zwei Flüssigkeitstheilchen völlig von einander zu reifsen*; es würde diefs diejenige Gröfse seyn, welche unmittelbar der *Festigkeit* der festen Körper entspricht. So-

Digitized by Google

dann kann man aber die Kraft untersuchen, welche nöthig ist, *um ein Flüssigkeitstheilchen* am anderen vorbei in der Flüssigkeit selbst *hinzuschieben*, also die Kraft, welche zur Ueberwindung der sogenannten Zähigkeit der Flüssigkeiten verlangt wird. In wie fern beide genannten Kräfte im Zusammenhange stehen, ist in dieser Abhandlung nicht der Gegenstand der näheren Untersuchung. Für uns ist nur die letztere Kraft von Wichtigkeit, welche auch in den von Hagen und Poiseuille unternommenen genauen Versuchen über den Ausfluſs der Flüssigkeiten durch enge Röhren, besonders in Betracht kommt.

Hagen und Poiseuille geben in der oben erwähnten Formel

$$q = \frac{hr^4}{z\lambda} \text{ const.}$$

das empirische Resultat ihrer Versuche.

Sie begründen nicht wesentlich die Bedeutung der Constante z und den Grund, weshalb die Quantität der ausfliefsenden Flüssigkeit der vierten Potenz des Radius der engen Röhren entspricht. Hagen macht freilich zur Begründung der Formel die Annahme, dafs die Geschwindigkeit der Flüssigkeiten in den Röhren von ihrer Axe bis zum Rande proportional dem Abstand von der Axe allmählich bis 0 abnehme und so die im Zeitmoment aus den Röhren ausgetretenen Flüssigkeitstropfen einen Kegel bilden, eine Annahme, welche wohl nur eine Annäherung an die Vorstellung von dem wahren Vorgang in der Natur ist.

Mit Vernachlässigung sämmtlicher Nebenbetrachtungen[1]), welche etwa anzustellen wären, scheint uns der Vorgang bei jenem Ausfluſs aus Capillarröhren folgender zu seyn. Die enge Röhre ist im Innern mit einer fest anliegenden,

1) Hr. Dr. Hagenbach in Basel, den ich hiermit für seine Hülfe bei dieser Untersuchung meinen Dank sage, ist in meinem Laboratorium mit einer genaueren experimentellen und mathematischen Betrachtung des vorliegenden Gegenstandes beschäftigt, weshalb ich mich auf die obige Andeutungen beschränke.

Digitized by Google

unbeweglichen und gegen die Weite der Röhre verschwindend dicken Flüssigkeitsschicht bedeckt, in welcher die von der Axe der Röhre verschieden weit abliegenden Flüssigkeitstheilchen mit verschiedener, gegen die Mitte hin zunehmender, Geschwindigkeit aneinander hingleiten.

Hierbei sind die Bahnen aller einzelnen Theile der Axe parallel und alle Punkte im gleichen Abstand von der Axe haben gleiche Geschwindigkeit.

Es liefse sich demnach der Vorgang etwa so auffassen, als wenn eine grofse Menge in einander geschliffener dünner Blechröhren durch einen seitlichen Luft- oder Wasserdruck gegen einander verschoben würden (wie auch Hagen meinte).

Es wird dann die Reibung der Röhren an einander der bewegenden Kraft des Druckes entgegentreten, und es nehmen bald die Röhren eine gleichförmige Geschwindigkeit an, da mit wachsender Geschwindigkeit auch die Reibung zunimmt.

Wir bezeichnen die Druckhöhe, welche die Bewegung der Flüssigkeiten durch das enge Rohr verursacht, mit h. Der Radius der Röhre sey r, ihre Länge λ, das specifische Gewicht der Flüssigkeit s. Dann ist die durch den hydrostatischen Druck auf jedes einzelne Theilchen der Flüssigkeit im Capillarrohr ausgeübte beschleunigende Kraft

$$= \frac{h}{\lambda s}$$

Ein im Abstand ϱ von der Axe des Rohres abliegendes Theilchen m bewegt sich im Allgemeinen mit einer anderen Geschwindigkeit, als die benachbarten der Axe näheren und entfernteren Theile m_{+1} und m_{-1}.

Ist die Geschwindigkeit des Theilchens $m_{-1} = v$, so wird die des Theilchens m durch $v + \frac{dv}{d\varrho}$, die des Theilchens m_{+1} durch $v + \frac{dv}{d\varrho} + \frac{d\left(v + \frac{dv}{d\varrho}\right)}{d\varrho} = v + 2\frac{dv}{d\varrho} + \frac{d^2v}{d\varrho^2}$ auszudrücken seyn.

Ist nun die Kraft, welche verwendet wird, um an einem Molecül der Flüssigkeit die benachbarten Theile derselben

Digitized by Google

mit der Geschwindigkeit 1 vorbeizubewegen gleich einer Constanten z, so ist die durch das schnellere Vorbeigleiten der Theilchen m_{-1} bei den Theilchen m auf letztere ausgeübte Kraft

$$z\left[v-\left(v+\frac{dv}{d\varrho}\right)\right]=-z\frac{dv}{d\varrho}.$$

Diese Kraft sucht das Theilchen m in derselben Richtung fortzubewegen, wie der hydrostatische Druck; addirt sich also zu demselben. Die durch die Theilchen m_{+1} auf das Theilchen m ausgeübte Kraft ist in gleicher Weise

$$z\left[v+\frac{dv}{d\varrho}-\left(v+2\frac{dv}{d\varrho}+\frac{d^2v}{d\varrho^2}\right)\right]=-z\left(\frac{dv}{d\varrho}+\frac{d^2v}{d\varrho^2}\right).$$

Da indefs die Theilchen m_{+1} langsamer fliefsen als die Theilchen m, so subtrahirt sich diese Kraft vom hydrostatischen Druck und es bleibt als beschleunigende Kraft für das Theilchen m der Werth

$$\frac{h}{\lambda s}+z\frac{d^2v}{d\varrho^2}.$$

Soll nun die Flüssigkeit mit gleichförmiger Geschwindigkeit ausfliefsen, so mufs die Beschleunigung gleich 0 seyn, und es ist als Bedingungsgleichung für den Ausflufs aus engen Röhren

$$\frac{h}{\lambda s}+z\frac{d^2v}{d\varrho^2}=0, \text{ oder } \frac{d^2v}{d\varrho^2}=-\frac{h}{\lambda sz}.$$

Aus dieser Gleichung werden wir im Stande seyn, die Gestalt und Gröfse der in der Zeiteinheit aus der Röhre durch den hydrostatischen Druck herausgeschobenen Flüssigkeitsmasse zu bestimmen.

Die erste Integration ergiebt:

$$\frac{dv}{d\varrho}=-\frac{h}{\lambda sz}\varrho+\text{const.}$$

Für $\varrho=0$ mufs $\frac{dv}{d\varrho}=0$ seyn, da die am Ende der Axe des Rohres an die Oberfläche der ausgetretenen Flüssigkeitsmasse gelegte Tangente auf der Axe des Rohres senkrecht stehen mufs, weil der Werth von $\frac{d^2v}{d\varrho^2}$ einer von 0 verschiedenen Constanten gleich ist.

Digitized by Google

Es ist also Const. = 0.

Die zweite Integration ergiebt:

$$v = -\frac{h}{2\lambda s \varkappa}\varrho^2 + \text{const.}$$

Für $\varrho = r$ ist $v = 0$, also

$$\text{const.} = \frac{h}{2\lambda s \varkappa} r^2$$

$$v = \frac{h}{2\lambda s \varkappa}(r^2 - \varrho^2).$$

Die Geschwindigkeit v stellt die Länge dar, um welche sich in der Zeiteinheit jeder im Abstand ϱ von der Axe der Röhre gelegene Flüssigkeitscylinder aus dem Capillarrohr herausschiebt. Die Masse der durch diese Bewegung herausgeschobenen Flüssigkeit des Cylinders, dessen Wanddicke $d\varrho$ ist, beträgt daher

$$m = \frac{2\pi\varrho h}{2\lambda \varkappa}(r^2 - \varrho^2)\, d\varrho.$$

Um das Gesammtvolumen V der in der Zeiteinheit herausgetretenen Flüssigkeit zu erhalten, ist dieser Ausdruck zwischen den Gränzen 0 und r zu integriren.

Dann ist

$$V = \int_0^r \frac{\pi h}{\lambda \varkappa}(r^2\varrho - \varrho^3)\, d\varrho = \tfrac{1}{4}\frac{\pi h}{\lambda s \varkappa} r^4.$$

Die Gestalt der in der Zeiteinheit herausgeschobenen Masse ist ein Umdrehungsparaboloid.

Die so ermittelte Formel ist dieselbe, welche auch von Hagen und Poiseuille experimentell bestätigt worden ist; die Constante s in derselben ist eine in der inneren Natur der Flüssigkeiten begründete Gröfse.

Die zum Ausfluſs gleicher *Volumina* verschiedener Flüssigkeiten erforderliche Zeit T wird nach obiger Formel

$$T = \text{const.}\frac{\lambda s \varkappa}{h r^4}$$

und die zum Ausfluſs gleicher *Gewichte* derselben erforderliche Zeit

$$T_1 = \text{const.}\frac{\lambda \varkappa}{h r^4}$$

Digitized by Google

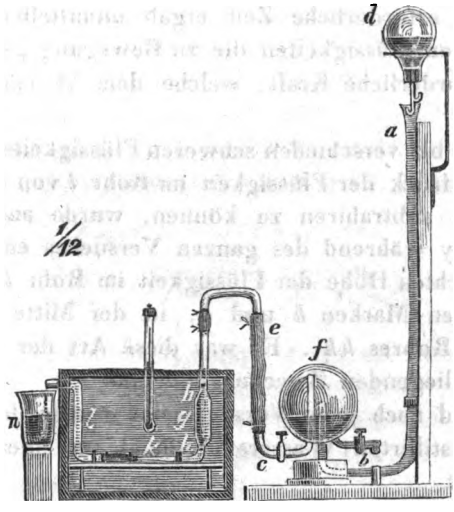
und bei gleichbleibendem Capillarrohr die Constante

$$z = \frac{T}{s} \text{ const.} = T_1 \text{ const.}$$

Man könnte den Werth z als die *Constante der Zähigkeit der Flüssigkeiten bezeichnen.*

Es sey uns gestattet, an Stelle dieser rationellen Bezeichnung im Folgenden für die Kraft, welche zur Bewegung gleicher Volumina der Flüssigkeit verwendet wird, (den Werth zs), den Ausdruck *Zähigkeit der Flüssigkeit* einzuführen.

Um nun von verschiedenen Flüssigkeiten diese Constante der *Zähigkeit* z zu bestimmen, bediente ich mich des folgenden Apparates.



Ein senkrechtes Rohr ab war mit seinem kürzeren Schenkel in die Fassung einer Glaskugel f luftdicht eingekittet. Aus dieser ging durch die Fassung gleichfalls luftdicht ein zweites mit einem Hahn versehenes Rohr c, an welches ein Kautschukschlauch e gebunden war. Das Rohr ab wurde durch eine Flasche d mit Berzeliani'schem Aussüfsröhrchen beständig mit Wasser ganz gefüllt erhalten. In der

Digitized by Google

Glaskugel wurde wie in einem Windkessel die Luft comprimirt. Der Kautschukschlauch *e* war an ein bei *g* erweitertes Glasrohr hh_1 gebunden, welches bei *h* und h_1 zwei Marken trug. An das Rohr war unten ein Capillarrohr *k* angelöthet. Das Capillarrohr mündete in ein weiteres Rohr *l*, an welches es durch einen Kautschukschlauch befestigt war. Vor dem Rohr *l* lag ein Glas *m*, um die ausfliefsende Flüssigkeit aufzunehmen. Es wurde das Rohr *hi* mit dem Capillarrohr *k* und das Rohr *l* gefüllt, und dieser ganze Theil des Apparates in einen mit Glaswänden versehenen Kasten voll Wasser gesetzt, um die Temperatur der Flüssigkeit constant zu erhalten. Sodann wurde der Hahn *e* geöffnet und die Zeit beobachtet, bis die Flüssigkeit von der Marke *h* zu der Marke h_1 hinabsank. — Die hierzu erforderliche Zeit ergab unmittelbar bei den verschiedenen Flüssigkeiten die zu Bewegung gleicher Volumina erforderliche Kraft, welche dem Werthe *zs* entspricht.

Um den bei verschieden schweren Flüssigkeiten variirenden Gegendruck der Flüssigkeit im Rohr *l* von dem Druck im Rohr *a* subtrahiren zu können, wurde angenommen, derselbe sey während des ganzen Versuches entsprechend der senkrechten Höhe der Flüssigkeit im Rohr *l* über dem zwischen den Marken *h* und h_1 in der Mitte gelegenen Punkt des Rohres hh_1. Es war diese Art der Correction für die vorliegenden Zwecke genügend.

Vor und nach jeder Versuchsreihe wurde die Ausflufszeit des destillirten Wassers bestimmt, und diese als Einheit gesetzt.

Hiernach sind folgende Resultate gewonnen:

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Gehalt an $\dot{Cu}\dddot{S} + 5$ aq in 1000 CC. der Lösung.	Specifisches Gewicht.	Ausflufszeit gleicher Volumina.	Temperatur ϑ.
0 (Wasser)	1,000	1	15° C.
31,17 ($\frac{1}{4}$ Aeq.)	1,0236	1,068	—
62,34 ($\frac{1}{2}$ »)	1,0424	1,148	—

Digitized by Google

Gehalt an $\dot{Cu}\ddot{S}+5$ aq in 1000 CC. der Lösung.	Specifisches Gewicht.	Ausflufszeit gleicher Volumina.	Temperatur ϑ.
77,92 ($\frac{5}{8}$ Aeq.)	1,0501	1,184	15° C.
93,51 ($\frac{3}{4}$ »)	1,0618	1,224	»
124,68 (1 »)	1,0809	1,334	»
155,85 ($\frac{5}{4}$ »)	1,1003	1,439	»
187,02 ($\frac{3}{2}$ »)	1,1192	1,551	
0		1	19° C.
187,02	»	1,551	19
»	»	1,474	21
»	»	1,268	25,2
»	»	1,079	35
»	»	1,008	38
»	»	0,8152	50,9
»	»	0,6828	62,5
»	»	0,6146	70,2
»	»	0,5917	74,0

Mit zunehmender Temperatur (von 9 bis 16° C.) ändert sich das Verhältnifs der Zähigkeiten des Wassers und der Lösung des schwefelsauren Kupferoxydes nur wenig.

2. Salpetersaures Kupferoxyd.

Gehalt an $\dot{Cu}\dddot{N}$ in 1000 CC. der Lösung.	Specifisches Gewicht.	Ausflufszeit gleicher Volumina	Temperatur ϑ.
0	1	1	14,5—14°C.
24,47	1,02052	1,033	»
45,81	1,03840	1,068	»
68,72	1,05716	1,112	»
91,63	1,07684	1,156	»

3. Salpetersaures Silberoxyd.

Gehalt an $\dot{Ag}\dddot{N}$ in 1000 CC.	Specifisches Gewicht.	Ausflufszeit gleicher Volumina.	Temperatur ϑ.
0	1	1	16,6—16,7°C.
42,5 ($\frac{1}{4}$ Aeq.)	1,0346	1,005	»
53,3 ($\frac{1}{3}$ »)	1,0467	1,010	»
85 ($\frac{1}{2}$ »)	1,0691	1,015	»
127,5 ($\frac{3}{4}$ »)	1,1020	1,025	»
170^{grm} (1 »)	1,1320	1,028	»

Digitized by Google

4. Schwefelsäure.

Gehalt an $\dot{S}\dot{H}$ in 1000 CC. in Grm.	Specifisches Gewicht.	Ausflufszeit gleicher Volumina.	Temperatur ϑ.
0	1	1	20° C.
33,7	1,0201	1,060	»
59,0	1,0362	1,097	»
114,2	1,0722	1,207	»
228,3	1,1419	1,500	»
458,4	1,2699	2,314	»
748,3	1,4207	3,975	»
922,6	1,5091	6,064	»
1240,4	1,6647	14,140	»
1839,6	1,8396	21,640	»

5. Kali.

Gehalt an $\dot{K}$ in 1000 CC.	Specifisches Gewicht.	Ausflufszeit gleicher Volumina.	Temperatur ϑ.
0	1	1	16,6° C.
31,67	1,0411	1,075	»
62,25	1,0783	1,180	»
92,51	1,1137	1,290	»
123,68	1,1479	1,421	»

6. Natron.

Gehalt an $\dot{N}a$ in 1000 CC.	Specifisches Gewicht.	Ausflufszeit gleicher Volumina.	Temperatur ϑ.
0	1	1	15,1° C.
41,85	1,0383	1,159	»
66,09	1,0596	1,320	»

7. Salpetersaures Ammoniak.

Gehalt an $\dot{N}H_4O\,NO_5$ in 1000 CC.	Specifisches Gewicht.	Ausflufszeit gleicher Volumina.	Temperatur ϑ.
0	1	1	15,1° C.
25grm	1,0116	0,9703	»
50grm	1,0212	0,9555	»

Es nehmen nach diesen Versuchen die Zähigkeiten in stärkerem Verhältnifs zu, als der Gehalt an Salz. Na-

Digitized by Google

mentlich gilt dieſs auch bei der verdünnten Schwefelsäure. Beim salpetersauren Ammoniak vermindert sich bei Vermehrung des gelösten Salzes die Zähigkeit, was auch schon Poiseuille beobachtet hat.

Erhöhung der Temperatur vermindert die Zähigkeit sehr stark.

§. 9.

Aufser diesen Bestimmungen der Zähigkeit verschiedener Flüssigkeiten war es nöthig, die Leitungswiderstände derselben Flüssigkeiten für den galvanischen Strom zu ermitteln.

Zwar existiren über diesen Punkt schätzbare Untersuchungen von Pouillet, Becquerel, Hankel, Horsford, Becker; indeſs beschränken sie sich meist auf wenig von einander differirende Concentrationen, oder sind ohne genügende Rücksicht auf die bei verschiedener Intensität des Stromes variirende Polarisation angestellt.

Um die Flüssigkeiten aufzunehmen, diente bei den folgenden Versuchen ein Trog von Porcellan 58^{mm} lang, 41,3^{mm} breit und 41,8^{mm} hoch, in welchem Platin, Kupfer oder Silberplatten in bestimmten Entfernungen einander gegenüber aufgestellt werden konnten. Der Trog wurde stets soweit mit den Flüssigkeiten gefüllt, daſs sie eine in den oberen Rand desselben eingelassene horizontale Glasplatte gerade berührten.

Der Widerstand der Flüssigkeiten wurde bestimmt, indem durch dieselben bei einem festen Abstand der Platten ein galvanischer Strom von 3 bis 6 Zink-Eisen-Elementen geleitet wurde. Die Intensität des Stromes wurde an einem Galvanometer mit magnetisirtem Stahlspiegel abgelesen [1]). — Der Stahlspiegel des Galvanometers war mit einem dicken Kupferringe umgeben, so daſs er etwa in 2 bis 3 Sekunden nach Einsetzen des Stromes schon die Ruhelage angenommen hatte. Man war dadurch leicht im Stande, jede Schwankung des Stromes genau zu verfolgen, was bei

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, S. 504. 1853.

Digitized by Google

den sonst gebräuchlichen Instrumenten kaum möglich ist. Nachdem der Strom constant geworden, wurden die Platten auf ein Bestimmtes einander genähert, und durch Einschalten verschiedener Längen von Platindraht, der auf einem Rheochord [1]) ausgespannt war, der Strom wieder auf seine erste Intensität gebracht. Diefs Verfahren wurde auch bei Flüssigkeiten angewendet, bei welchen die Polarisation gering ist, z. B. bei den Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd, welche zwischen Kupferplatten befindlich waren, da bei verdünnten Lösungen stets eine kleine Polarisation hervortritt. Die eingeschalteten Längen Drath entsprachen in ihrem Widerstand dem Widerstand der durch das Nähern der Platten aus dem Stromkreis entfernten Flüssigkeitsmasse. Durch Wiederholung desselben Verfahrens bei verschiedenen Abständen der Platten konnte der Widerstand mit Genauigkeit ermittelt werden.

Bei der Untersuchung von Kupferlösungen wurden Kupferplatten, bei Silberlösungen Silberplatten, bei den übrigen Lösungen Platinplatten in den die Flüssigkeiten enthaltenden Trog gesenkt.

1) Der zu diesen Versuchen benutzte Rheochord bestand aus zwei parallel nebeneinander aufgespannten Platindrähten von 0,5^{mm} Durchmesser. Die einen Enden dieser Drähte waren mit den Polen der Säule verbunden, die anderen trugen ein Gewicht, welches die Dräthe stets in gleicher Spannung erhielt. Ein unterhalb der Drähte befindlicher in Centimeter getheilter Schlitten gestattete, einen mit Quecksilber gefüllten Kasten von Eisenblech zu verschieben, durch dessen vordere und hintere Fläche die Drähte vermittelst enger Löcher hindurchliefen. Durch Verstellung dieses Kastens konnte man die in den Stromkreis eingeschaltete Drahtlänge beliebig verändern. — Diese, so viel mir bekannt, von Neumann angegebene Einrichtung erleichtert das genaue Einstellen in hohem Grade, und vermittelt eine stets gleichbleibende leitende Verbindung der beiden Drähte. Zur Einschaltung gröfserer Längen Draht in den Stromkreis diente ein in parallelen Linien nebeneinander auf einem Brett hin und her gezogener Eisendraht, welcher an verschiedenen Stellen Klemmen trug, durch die er mit den Leitungsdrähten der Säule verbunden werden konnte. Die Widerstände der auf diese Weise in den Stromkreis eingeschalteten einzelnen Theile des Eisendrahtes waren mit dem des Platindrahtes des Rheochords genau verglichen.

Digitized by Google

Es sind nach dieser Methode die in folgender Tabelle zusammengestellten Zahlenresultate gefunden. In derselben ist unter ϑ die Temperatur der Lösung, unter a der Widerstand einer 18,9^{mm} langen, unter b der einer 39,6 langen Schicht von dem Querschnitt des oben beschriebenen Troges angegeben. Die Rubriken A und B enthalten das aus den Werthen a und b berechnete Verhältnifs der Widerstände der Lösungen zu dem als 1 gesetzten Widerstand eines Platindrathes von gleichen Dimensionen. Die letzte Rubrik M endlich das Mittel aus den Werthen A und B.

Die Werthe A, B und M sind noch mit 1000 zu multipliciren.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Gehalt in 1000 CC.		ϑ	a	b	A	B	M
31,17 gr $\dot{Cu}\ddot{S}+5aq$	($\frac{1}{4}$ Aeq.)	18–20°C.	837,1		7805		7805
62,34	($\frac{1}{2}$ »)	»	450,5	951,2	4186	4218	4202
77,92	($\frac{5}{8}$ »)	»	375,5	797,1	3493	3535	3514
93,51	($\frac{3}{4}$ »)	»	342,3	716,5	3179	3178	3178
124,68	(1 »)	»	276	579	2567	2568	2567
155,85	(1$\frac{1}{4}$ »)	»	235,5	489,7	2191	2172	2181
187,02	(1$\frac{1}{2}$ »)	»	210,6	431,6	1959	1919	1936
»	(1$\frac{1}{2}$ »)	20,2	»	430	»	1907	1907
»	»	26,2	»	386,8	»	1715	1715
»	»	37,5	»	320	»	1419	1419
»	»	51,5	»	282	»	1251	1251
»	»	60	»	236	»	1047	1047
»	»	75,6	»	201,5	»	894	894

Salpetersaures Kupferoxyd.

24,47 gr $\dot{Cu}\ddot{N}$	($\frac{1}{4}$ Aeq.)	14–15°C.	431,8	889,8	4016	3946	3981
45,81	($\frac{1}{2}$ »)	»	240,0	500,6	2236	2219	2227
68,72	($\frac{3}{4}$ »)	»	174,0	358,6	1619	1590	1605
91,63	(1 »)	»	149,6	294,2	1391	1305	1348

Salpetersaures Silberoxyd.

42,5 gr $Ag\ddot{N}$	($\frac{1}{4}$ Aeq.)	16°C.	350	739,8	3256	3281	3273
53,3	($\frac{1}{2}$ »)	»	277	576,0	2577	2555	2566
85	($\frac{3}{4}$ »)	»	191	398,3	1777	1766	1771
127,5	($\frac{3}{4}$ »)	»	137,4	295,4	1278	1310	1294
170	(1 »)	»	109	231	1014	1024	1019

Die Lösungen von $\frac{3}{4}$ und $\frac{1}{4}$ Aequivalent in 1000 CC. waren ein wenig wärmer als die übrigen Lösungen.

Digitized by Google

Schwefelsäure.

	a	*b*	*A*	*B*	*M*
3,375^{gr} in 100 CC.	53	114	493	505,6	499
5,9	30,1	64,7	280,6	287,0	283,5
11,42	15,8	33,25	147	147,4	147,2
22,82	9,4	20,0	874,4	887,0	880,7
45,84	8,5	18,05	790,7	800,5	795,6
74,83	11	25,75	102,4	114,2	108,3
92.26	15,5	36,0	144,2	159,6	151,9
124,04	34,25	73,7	318,6	326,8	322,7
183,96	54,5	114,8	506,9	509,2	508,0

Kali.

Gehalt an K in 1000 CC.	*a*	*b*	*A*	*B*	*M*
31,67	45,3	99,1	421,4	430,5	430,4
62,25	24,5	52,7	227,9	233,6	230,7
92,51	18,3	38,7	170,2	171,7	170,9
123,68	15	32,6	139,5	144,6	142,0

Salpetersaures Ammoniak.

Gehalt an NH^4ONO^5 in 1000 CC.	*a*	*b*	*A*	*B*	*M*
25	210	430,5	195,4	1909	193,1
50	108,3	234,8	100,7	1041	1024
100	57,1	121,5	53.1	53,9	53,5

Die genaue Bestimmung der Widerstände der Schwefelsäure ist durch das Schwanken der Polarisation mit manchen Schwierigkeiten verknüpft; die für Kali und salpetersaures Ammoniak gefundenen Werthe können nur als Annäherungen gelten, da die Lösungen nicht völlig rein waren.

§. 10.

Wir können uns jetzt der Frage zuwenden, ob die in §. 6 dieser Abhandlung ausgesprochenen Resultate mit dem in §. 7 erwähnten Gesetz, welches in einer früheren Abhandlung begründet wurde, wenigstens innerhalb gewisser Gränzen übereinstimmen.

Nach dem eben citirten Gesetz müfste die Kraft, mit welcher ein galvanischer Strom von gleichbleibender Intensität Lösungen von verschiedenem Salzgehalt durch eine

Digitized by Google

Thonwand vom positiven zum negativen Pol führt, dem Leitungswiderstand direct entsprechen. Sey diese Kraft, gemessen durch die zur Hinderung der Bewegung der Flüssigkeiten erforderlichen Druckkraft $= h$, sey der Leitungswiderstand $= r$, so wäre hiernach unter sonst gleichen Umständen

$$h = \text{const.}\, r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nach den in §. 6 aufgeführten Resultaten der vorliegenden Arbeit müssen in bestimmten Gränzen die durch Ströme von gleicher Intensität in gleichen Zeiten durch die Thonwand geführten Flüssigkeitsmengen dem Salzgehalt derselben umgekehrt proportional seyn.

Sey die Flüssigkeitsmenge m, der Salzgehalt G, so wäre

$$m = \frac{\text{const.}}{G} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die zur Hinderung der Fortführung der Menge m durch die Thonwand erforderliche Druckhöhe entspricht der Menge m und der Zähigkeit z der Lösung direct. Es mufs also seyn

$$h = z\, m = \frac{z}{G} \text{const.} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Vereinigt man die Gleichungen 1 und 3, so erhält man

$$r = \frac{z}{G} \text{const.} \quad \text{oder} \quad \text{const.} = \frac{rG}{z}.$$

Hiernach würde, wenn die oben ausgesprochenen Resultate beide richtig sind, der *Leitungswiderstand der Zähigkeit der Flüssigkeiten direct, ihrem Salzgehalt umgekehrt proportional seyn.*

Bildet man die Producte $\frac{rG}{z}$ für die verschiedenen untersuchten Salzlösungen, so zeigt sich, dafs dieselben bei den Lösungen von *schwefelsauren Kupferoxyd* von 22,8 bis 24,2 (1 : 1,06) variiren, während der Salzgehalt von 31,17 Grm. bis 187,02 Grm. in 1000 CC., d. i. bis zum *sechsfachen* sich ändert. Auch bei den erwärmten Lösungen ändert sich zwischen den Temperaturen 20° bis 70° die Zähigkeit und der Widerstand nahe in gleichem Verhältnifs. Bei den Lösungen von *salpetersaurem Kupferoxyd* variirt das Product von 94,3 bis 106,9 (1 : 1,13) bei einer

Digitized by Google

Aenderung des Salzgehaltes bis zum *vierfachen*, von 24,5 Grm. bis 91,6 Grm. in 1000 CC. Bei den Lösungen von *salpetersaurem Silberoxyd* steigt dieſs Product von 138 bis 168 (1 : 1,21), während der Salzgehalt von 42,5 Grm. bis 170 Grm., also bis zum *vierfachen* zunimmt.

Bei den Lösungen der Schwefelsäure ist das Product $\frac{rG}{s}$ bei einem Gehalt in 100 CC.

3,37^{Grm}	10,4^{Grm}	45,8^{Grm}	92,3^{Grm}	124,0^{Grm}	183,96^{Grm} S H
158,7	139,3	157,5	231,0	283,2	436,6

Beim Kali ändert sich das Product bei einem Gehalt von 31,7 bis 123,60 Grm. Kali in 1000 CC., also bei einem Gehalt bis zum vierfachen innerhalb der Zahlen 122 bis 126,7 (1 : 1,03) beim salpetersauren Ammoniak bei einem Gehalt von 25 Grm. bis 100 Grm. in 1000 CC. von 497 bis 571 (1 : 1,14).

Es folgt hieraus, dafs je gröfser die Menge Flüssigkeit ist, welche bei der gleichen Quantität zersetzten Salzes vom positiven zum negativen Pol fortgeführt wird, desto genauer die Uebereinstimmung der oben ausgesprochenen Beziehung ist.

Beim schwefelsauren Kupferoxyd gilt sie daher sehr vollständig, weniger beim salpetersauren Kupferoxyd und Silberoxyd, bei welchen die transportirte Flüssigkeitsmenge zu dem Gewicht des transportirten Salzes viel unbedeutender ist. Bei diesen Lösungen zeigt sich auch in den Versuchen des §. 5, dafs bei concentrirteren Lösungen die Volumzunahme am negativen Pole zu stark abnimmt und daher schon deshalb die Prämissen der vorher gegebenen Betrachtung sich ändern.

Bei der Schwefelsäure tritt diese Abweichung noch viel mehr ein, indefs ändert sich selbst bis zu einem Gehalt von 45,8 Grm. in 100 CC. das Product $\frac{Gr}{s}$ nur zwischen den Gränzen 159 bis 139.

Wir werden daher wohl berechtigt seyn, für *verdünnte Lösungen* anzunehmen, dafs *annähernd ihr Leitungswider-*

Digitized by Google

stand ihrem Gehalt an Salz direct, und ihrer Zähigkeit umgekehrt entspreche.

Es ist diese Beziehung wohl auch in der ganzen Thätigkeit begründet, welche der galvanische Strom in einer Flüssigkeit ausübt. Der eine Lösung durchfliefsende Strom theilt sich zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper; beide werden von ihm zersetzt, beide in der Richtung vom positiven zum negativen Pol fortgeführt.

Diese *beiden* Vorgänge bestehen in einer Bewegung der vom Strom getroffenen Substanzen.

Nehmen wir an, so lange es nicht gelungen ist, das Gegentheil mit Sicherheit zu beweisen, dafs der ganze durch die Flüssigkeit hindurchgehende Strom von Elektricität auf diese Wirkungen verwendet wird, so kann der Widerstand, den der Strom findet, nur in der Ueberwindung der hierbei sich entgegenstellenden Hindernisse bestehen.

Bei der elektrolytischen Zersetzung hat der galvanische Strom zuerst die chemische Verwandtschaft der verbundenen Stoffe zu lösen, oder den einen oder anderen derselben in einen solchen Zustand zu versetzen, dafs er aus der Verbindung austritt, in welcher er sich befindet.

Es wäre möglich, dafs die zu dieser Thätigkeit verwendete Kraft einem Verlust an elektromotorischer Kraft entspräche, welcher ähnlich wie die Polarisation die einmal vorhandene elektromotorische Kraft verminderte. Indefs zeigten genaue Bestimmungen der elektromotorischen Kraft eines constanten Stromes mit und ohne Einschaltung einer concentrirten Kupfervitriollösung zwischen Kupferelektroden, dafs hiebei die vorhandene elektromotorische Kraft höchstens um 1 Proc. sich änderte. Findet also ein solcher Verlust statt, so ist er sehr gering. Bildet dagegen die Ueberwindung der Anziehung der chemisch verbundenen Substanzen zu einander einen Theil des dem Strom entgegenstehenden Widerstandes, so ist dieser Theil durchaus noch nicht genauer zu bestimmen, und entzieht sich bis jetzt unseren Beobachtungen.

Zu der elektrolytischen Thätigkeit des galvanischen

Digitized by Google

Stromes tritt die Bewegung einmal des Lösungsmittels, dann des gelösten Körpers in der Richtung des positiven Stromes. — Diese beiden neben einander hergehenden Bewegungen lassen sich auch so auffassen, als wenn gleichzeitig ein Theil der unveränderten Lösung, und aufserdem noch eine bestimmte Menge des gelösten Körpers fortgeführt wurde. Von den hierbei entgegenstehenden Bewegungshindernissen sind uns nur diejenigen bekannt, welche einen Einfluſs auf die Bewegung der unveränderten Lösung ausüben. — Es wird hier der Widerstand wesentlich in der Ueberwindung der Zähigkeit der Flüssigkeit beruhen.

Dagegen haben wir gleichfalls kein Maafs für die Hindernisse, welche die neben der ursprünglichen Lösung fortbewegten Molecüle des gelösten Körpers auf ihrer Bahn treffen. Auf dieser müssen sie von nebenliegenden Theilen der unveränderten Lösung getrennt werden, und es wird hiezu eine Kraft erforderlich seyn, welche wohl in naher Beziehnng zu der zur Ueberwindung der Zähigkeit der Flüssigkeiten nöthigen Kraft steht, ihr aber doch nicht völlig gleich ist.

Ist nun, wie bei der Kupfervitriollösung die bewegte Masse der unveränderten Lösung sehr groſs, so verschwinden gegen die für sie verwendete Kraft die übrigen so eben besprochenen Wirkungen des Stromes, und es ist dann der Leitungswiderstand nahezu der bewegten Masse der Lösung und ihrer Zähigkeit entsprechend.

Anders wird es sich bei den Lösungen des salpetersauren Kupferoxydes und Silberoxydes verhalten, wo die bewegten Flüssigkeitsmassen gegen die Mengen des sonst noch bewegten Salzes kleiner sind. Da wird also die hiezu verwendete Kraft zwar nicht zu vernachlässigen seyn, aber doch namentlich bei verdünnten Lösungen, wo die Flüssigkeitsmengen gröſser werden, nur einen kleinen Einfluſs ausüben.

Nehmen wir annäherungsweise in diesen Fällen an, daſs der zur Bewegung der Elemente der Lösung bei der Elektrolyse und der zur Fortführung des Salzes erforderliche

Digitized by Google

Theil der Kraft constant bleibe, und die Bewegungshindernisse hierbei der Zähigkeit der Flüssigkeit selbst entsprechen, so ergiebt sich für diese Lösungen der Widerstand

$$r = \left(a + \frac{b}{G}\right) s \qquad \frac{rG}{s} = aG + b,$$

wo a und b constante Werthe sind.

Hiernach müfsten die Werthe $\frac{rG}{s}$ gleichmäfsig mit wachsendem G zunehmen; eine Voraussetzung, die der Wahrheit sehr nahe liegt.

Bei der Schwefelsäure ist die bewegte Flüssigkeitsmasse sehr klein, und fast der ganze Widerstand besteht in der Ueberwindung der chemischen Verwandtschaft und Bewegung der Säure. Hier wird also unser Gesetz in noch engeren Gränzen gültig seyn. — Indefs möchte es nicht uninteressant seyn, darauf aufmerksam zu machen, wie es durch die in sehr starkem Grade wachsende Zähigkeit sehr wohl bedingt seyn kann, dafs die Schwefelsäure bei einem Gehalt von etwa 45 Grm. $\ddot{S}\dot{H}$ in 100 CC. ein Minimum des Leitungswiderstandes hat. Während bei Vermehrung des Gehaltes an Schwefelsäure in einem bestimmten Volumen Wasser der Leitungswiderstand proportional diesem Gehalte abnehmen müfste, so sind dennoch bei gesteigertem Zusatz von Schwefelsäure die Bewegungshindernisse so grofs, dafs dadurch jene Abnahme wieder völlig aufgehoben wird, und an Stelle derselben eine Zunahme eintritt.

II. *Ueber eine, lange Zeit hindurch wirksam bleibende besonders für telegraphische Zwecke sich eignende Volta'sche Batterie; von R. Böttger*[1]).

Läfst man eine aus mehreren Elementen bestehende, mit Bunsen'schen Kohlencylindern und amalgamirtem Zink

1) Jahresb. d. physik. Vereins z. Frankfurt a. M. 1854—55.

Digitized by Google

combinirte Batterie (worin beide Elektricitätserreger durch mattgebrannte Thonzellen von einander getrennt, in verdünnter Schwefelsäure stehen, wie solche gegenwärtig auf den meisten Telegraphenlinien in Anwendung sind) längere Zeit geschlossen, so bemerkt man schon nach wenigen Tagen (ob in Folge eines Schwefeleisengehalts der Kohle oder einer Zersetzung der Schwefelsäure, will ich zur Zeit noch dahin gestellt seyn lassen) einem auffallenden Geruch nach Schwefelwasserstoffgas und gleichzeitig eine ungemeine Schwächung des Stroms. Mochte ich nun statt der Bunsen'schen, aus der Fabrik des Hrn. Grefsler in Erfurt bezogenen Kohlencylinder, reine Coaksstücke oder auch die sogenannte Gaskohle (die in den Gasretorten sich ablagernde steinharte Kohle) in Anwendung bringen, — stets machte sich, nach einiger Zeit des Geschlossenseyns der Kette, dieser auffallende Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerklich und in Folge dessen allemal auch eine bedeutende Abnahme der Stromstärke. Ebenso bemerkte ich nach wenigen Tagen eine ähnliche Schwächung des Stroms bei geschlossener Batterie, wenn die Kohlencylinder, statt mit Bleistreifen, mit Kupferbändern leitend versehen waren, und zwar lediglich in Folge einer endosmotischen Ueberführung und Ablagerung von partiell gelöstem Kupfer auf die in den mattgebrannten Thonzellen befindlichen Zinkplatten. Dagegen erwies sich eine nur mit 5 Proc. Schwefelsäure haltigem Wasser erregte Batterie, deren Kohlencylinder zuvor in concentrirte Salpetersäure eingetaucht und dann an der Luft etwa $\frac{1}{2}$ Tag stehen gelassen worden waren, lange Zeit hindurch äufserst wirksam, und vermochte ich bei so behandelten Kohlen oder Coaks, in der geschlossenen Kette, niemals eine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas wahrzunehmen.

Digitized by Google

III. *Ueber ein neues Photometer und Polarimeter nebst einigen damit angestellten Beobachtungen; von H. Wild aus Zürich,*

Mitglied des physikalischen Seminars zu Königsberg.

So viel mir bekannt ist, kommt es bei allen bisherigen Photometern schliefslich immer darauf an, zu beurtheilen, ob zwei von den beiden zu vergleichenden Lichtquellen erleuchtete Flächen genau gleich hell seyen oder nicht. Nach Bouguer vermag so das menschliche Auge blofs noch einen Unterschied von $\frac{1}{64}$ in den Helligkeiten beider Flächen zu unterscheiden. In neuerer Zeit hat Masson nach einer andern Methode über die Empfindlichkeit des Auges in dieser Hinsicht Versuche angestellt (*Annales de chimie et de physique* 1845, *t.* XIV, *p.* 129, Auszug Pogg. Annalen Bd. 63) und ist zu den Resultaten gelangt, dafs für schwache Augen eine Erleuchtungsdifferenz von $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{70}$ die Gränze der Wahrnehmbarkeit ist, dafs aber bei gewöhnlichen Augen dieselbe bis $\frac{1}{100}$, ja bei sehr guten bis $\frac{1}{120}$ steigt. Eine Genauigkeit von $\frac{1}{100}$ ist indessen für wissenschaftliche, photometrische Untersuchungen nicht hinreichend. Dafs der folgende Apparat, wie wir sehen werden, das Verhältnifs der Intensitäten bis auf ein $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{1000}$ genau bestimmen läfst, hat mich daher bewogen, denselben der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Hr. Prof. Neumann in Königsberg hat in seiner Vorlesung über Optik die Theorie eines Apparats berührt, mittelst dessen man an theilweise polarisirtem Lichte das Verhältnifs der Intensitäten des natürlichen und polarisirten Antheils bestimmen kann. Es beruht derselbe auf folgenden beiden Principien, erstens dafs gleiche Quantitäten senkrecht zueinander polarisirten Lichts sich verhalten wie natürliches Licht, und dafs zweitens nach dem vierten Fresnel-Arago'schen Gesetz zwei senkrecht zueinander polarisirte Strahlen, falls man sie auf eine gemeinschaftliche

Digitized by Google

Polarisations-Ebene zurückführt, nur dann interferiren, wenn sie ursprünglich eine gemeinschaftliche Polarisations-Ebene gehabt haben, dafs also die Farbenringe, welche eine zwischen zwei Polarisatoren befindliche Krystallplatte zeigt, sofort verschwinden, falls man den vorderen Polarisator wegnimmt d. h. natürliches Licht auf den Krystall einfallen läfst. Berücksichtigend den Zweck dieses Apparates wollen wir denselben *Polarimeter* nennen. Da das auf denselben beiden Principien beruhende Photometer zugleich auch als Polarimeter dienen kann, so werde ich weiter unten auf letzteres zurückkommen und jetzt unmittelbar die Auseinandersetzuug des ersten folgen lassen.

a. Theorie des Photometers für natürliches Licht.

Die Idee des Photometers ist einfach folgende. Man verschafft sich von den beiden zu untersuchenden Lichtquellen zwei zusammenfallende Strahlen (resp. Strahlenbündel), die senkrecht zu einander polarisirtes Licht enthalten. Sind diese beiden senkrecht zu einander polarisirten Antheile nicht gleich stark, so wird der resultirende Strahl den Eindruck von theilweise polarisirtem Lichte machen, wogegen er als natürliches Licht erscheint, falls jene beiden Quantitäten gleich sind (siehe das erste Princip). Besitzt man nun Mittel, die componirenden polarisirten Antheile beliebig zu ändern und alsdann den Punkt genau zu erkennen wo beide gleich sind, also zu natürlichem Lichte sich neutralisiren, so werden wir sofort im Stande seyn, das Verhältnifs der Intensitäten der beiden Lichtquellen anzugeben, falls wir für den Neutralisationspunkt bestimmen können, wie viel in jedem Strahl von dem natürlichen Licht der betreffenden Lichtquellen polarisirt worden ist. Diesen Anforderungen kann auf folgende Weise genügt werden. J und J_1 (Fig. 3 Taf. II) seyen die beiden zu vergleichenden Lichtquellen mit den Intensitäten J^2 und $J^2{}_1$. Auf zwei parallelen Richtungen JM und J_1M_1 sollen zwei Platten S und S_1 vertical so aufgestellt seyn, dafs sie einander parallel sind, und dafs der von S_1 reflectirte

Digitized by Google

Strahl die Platte S an derselben Stelle trifft, wo der von J kommende Strahl durchgeht. Dann erhalten wir in SM zwei zusammenfallende Strahlen von der gewünschten Eigenschaft, indem nämlich der eine, der zweimal reflectirte, Licht enthält das nach der Horizontal-Ebene (Reflexions-Ebene) polarisirt ist, der andere, durchgegangene, aber Licht, dessen Polarisations-Ebene mit der Vertical-Ebene zusammenfällt d. h. mit der Ebene, die senkrecht steht auf der Einfalls-Ebene. Um nun das Verhältnifs der beiden Componenten zu verändern, befindet sich auf dem Wege JS eine um eine horizontale Axe drehbare Glasplatte D, welche einen Theil des von J kommenden Lichts nach der Horizontal-Ebene polarisirt. Da hier der Einfallswinkel variabel ist, so wird es (falls die beiden Intensitäten J^2 und $J_1{}^2$ nicht allzusehr differiren) immer möglich seyn, durch Drehung der Platte D in SM eine Gleichheit des nach der Vertical-Ebene und senkrecht dazu polarisirten Lichts zu erzielen. Den Moment aber, in welchem diese Neutralisation eintritt, zu erkennen, dazu bietet uns das zweite Princip ein vorzügliches Mittel. Polarisirtes Licht zeigt dem mit einem Polarisator bewaffneten Auge in einer Krystallplatte die Interferenzstreifen, natürliches Licht nicht. Wir haben somit in M blofs eine Krystallplatte K und einen Turmalin T anzubringen und zuzusehen, wann bei der Drehung von D die Interferenzfarben im Gesichtsfeld verschwinden. In dem Augenblick, wo dieses stattfindet, sind die componirenden Antheile polarisirten Lichts gleich; nennen wir sie H^2 und V^2, so hat man also

$$H^2 = V^2.$$

Das vertical polarisirte Licht V^2 stammt blofs her von der Lichtquelle J und ist eine Folge des Durchgangs durch die Glasplatte S, somit abhängig vom constanten Einfalls-Winkel i des Strahls JM auf S und abhängig vom Brechungsverhältnifs m dieser Glasplatte. Es ist aber das Licht vorher noch durch die drehbare Glasplatte D durchgegangen, somit V^2 auch eine Function des variablen Einfallswin-

Digitized by Google

kels φ auf diese Platte und ihres Brechungsverhältnisses m_2. Wir haben somit:

$$V^2 = F(J^2, i, \varphi, m, m_2).$$

H^2, d. i. das horizontal polarisirte Licht, besteht aus zwei Theilen. Einmal rührt es her von J_1, welches Licht von S_1 unterm Winkel i nach S und von da unter demselben Winkel nach M reflectirt worden ist. Dieser Theil wird somit gegeben seyn durch $F_1(J_1^2, i, m, m_1)$ falls m_1 das Brechungsverhältnifs von der Platte S_1. Der zweite Theil kommt von J und ist erzeugt durch den Durchgang dieses Lichts durch die Platte D, ist somit, da es nachher auch noch durch die Platte S geht, darzustellen durch: $f(J^2, \varphi, i, m_2, m)$ und die Gesammt-Horizontal-Componente ist folglich:

$$H^2 = F_1(J_1^2, i, m, m_1) + f(J^2, \varphi, i, m_2, m).$$

Stellt nun φ denjenigen Einfallswinkel auf die drehbare Glasplatte D dar, bei welchem die Neutralisation eintritt, so haben wir die Bedingungsgleichung:

$$F(J^2, i, \varphi, m, m_2) = F_1(J_1^2, i, m, m_1) + f(J^2, \varphi, i, m_2, m).$$

Wir sehen, dafs sich hieraus das Verhältnifs der unbekannten Gröfsen J^2 und J_1^2 bestimmen läfst, falls die Functionen F, F_1 und f bekannt sind. Der Winkel φ läfst sich an einem getheilten Kreise, auf den ein an der Axe von D befestigter Zeiger weist, ablesen; die constanten Gröfsen i, m, m_1 und m_2 sind ein für allemal zu bestimmen. Ehe wir indessen zur Ableitung der obigen Functionen aus den Gesetzen der Reflexion und Refraction übergehen, wollen wir vorher noch einiger Abänderungen in der angeführten Anordnung des Apparats erwähnen, welche die practische Ausführung erheischt. Der Einfachheit der Rechnung halber thut man zunächst gut, alle Platten von derselben Glastafel zu nehmen, so dafs sie alle denselben Brechungscoëfficient haben (also $m = m_1 = m_2$), sodann den Einfallswinkel i auf die Platten S und S_1 gleich dem Polarisations-Winkel zu machen. Letzteres ist auch noch aus folgendem Grunde vortheilhaft. Die Farbenringe im Krystall treten um so deutlicher hervor und die Beur-

Digitized by Google

theilung des Zeitmoments, wo sie verschwinden, wird daher um so schärfer seyn, je vollständiger das auf denselben fallende Licht polarisirt ist. Fällt das Licht auf die Platten S und S_1 unterm Polarisations-Winkel auf, so sind allerdings die von J_1 herkommenden Strahlen nach der doppelten Reflexion vollständig polarisirt; diefs ist dagegen nicht der Fall mit dem von J her durch S durchgegangenen Licht, indem von den $\frac{7}{8}$ Theilen des einfallenden natürlichen Lichts, die durchgehen, blofs etwa $\frac{1}{8}$ polarisirt wäre; es würden daher doch die Farbenringe in dem vielen natürlichen (ungefärbten) Licht undeutlich verschwimmen. Um diefs zu vermeiden, suchte man auch das durchgehende Licht möglichst vollständig zu polarisiren und stellte zu dem Ende hin statt der einen Glasplatte S eine Glassäule d. h. eine Schicht von etwa zehn parallelen Platten auf. Die Anwendung der Glassäule hat aufserdem noch den Vortheil, dafs eine gröfsere Portion des von J_1 über S_1 kommenden Lichts nach M hin reflectirt wird. Endlich hat man jetzt auch statt der einen Glasplatte D eine drehbare Glassäule anzuwenden, weil bei einer Platte der geringen polarisirten Lichtmenge halber, die sie zu liefern im Stande ist, einerseits die Gränzen, innerhalb welcher die Verschiedenheit von J^2 und $J_1{}^2$ liegen darf, zu enge würden, und man andererseits allzu grofse Drehungen vornehmen müfste, damit merkliche Veränderungen im Farbenbild vor sich gehen. Die Glassäule S enthalte n_1 Platten, die Säule D dagegen n, so werden die von diesen Säulen polarisirten Lichtmengen auch Functionen von n und n_1 seyn. Die Bedingungsgleichung für den Neutralisationswinkel φ wird daher nach diesen Abänderungen folgende Gestalt annehmen:

$$F(J^2, q, m, n_1, n) = F_1(J_1{}^2, m, n_1) + f(J^2, \varphi, m, n, n_1)$$

da sich der Winkel i als Polarisationswinkel durch das Brechungsverhältnifs m ausdrücken läfst. Bei der Bestimmung der Functionen F, F_1 und f, die wir zunächst vorzunehmen haben, setze ich die von Hrn. Prof. Neumann in der schon oben erwähnten Vorlesung entwickelten

Digitized by Google

Formeln für die von einzelnen Glasplatten und von Glassäulen reflectirten und durch sie durchgegangenen Lichtintensitäten als gegeben voraus[1]). Bezeichnen wir das von einer Schicht von n Glasplatten reflectirte Licht mit R^2_n und das durch dieselbe durchgehende mit D^2_n, so hat man, falls das einfallende Licht L^2 nach der Einfalls-Ebene oder senkrecht dazu polarisirt ist:

$$R^2_n = L^2 \frac{2nr^2}{1+(2n-1)r^2}, \qquad D^2_n = L^2 \frac{1-r^2}{1+(2n-1)r^2}.$$

Die reflectirte Amplitude r ist durch die Fresnel'schen Formeln gegeben. Für Licht, das nach der Einfalls-Ebene polarisirt ist, hat man nämlich:

$$r = \frac{\sin(\varphi-\varphi_1)}{\sin(\varphi+\varphi_1)} = \sigma.$$

Fällt dagegen senkrecht zur Einfalls-Ebene polarisirtes Licht ein, so ist

$$r = \frac{\operatorname{tang}(\varphi-\varphi_1)}{\operatorname{tang}(\varphi+\varphi_1)} = \tau.$$

Ist der Einfallswinkel φ gleich dem Polarisationswinkel, so gehen gemäfs den Definitionen des letzteren

$$\varphi+\varphi_1 = 90^0 \qquad \operatorname{tang}\varphi = m$$

die beiden Ausdrücke über in

$$\sigma = \frac{1-m_2}{1+m_2} \qquad \tau = o.$$

Hat man Licht, das unter irgend einem Azimut α polarisirt ist, so zerlegt man dasselbe nach der Einfalls-Ebene und senkrecht dazu:

$$K^2 = K^2\cos^2\alpha + K^2\sin^2\alpha,$$

berechnet nach obigen Formeln jede Portion für sich und setzt dann schliefslich die Componenten wieder zu einer

1) Eine der Neumann'schen ganz entsprechende Ableitung dieser Formeln für eine Platte findet sich in einer Abhandlung von Clausius (Crelle's Journal Bd. 36). Von diesen Ausdrücken für eine Platte ausgehend, lassen sich leicht diejenigen für zwei Platten, hierauf die für drei und so fort berechnen; es ist indessen schon aus der Vergleichung der Formeln für 1, 2 und 3 Platten das allgemeine Gesetz für n Platten zu erkennen.

Digitized by Google

resultirenden Intensität zusammen. Ist endlich das einfallende Licht natürliches J^2, so bringt man die Betrachtung an den in einem unendlich kleinen Zeitintervall nach irgend einem Azimut α polarisirten Antheil: $J^2 \frac{d\alpha}{2\pi}$, behandelt diesen, wie eben gezeigt wurde, und integrirt dann schliefslich nach α von 0 bis 2π. Die beiden Componenten: $J^2 \frac{d\alpha}{2\pi} \cos^2\alpha$ und $J^2 \frac{d\alpha}{2\pi} \sin^2\alpha$ verwandeln sich bei der Integration in $\frac{J^2}{2}$, d. h. also, wir können uns das natürliche Licht einfach aus zwei gleichen senkrecht zu einander polarisirten Lichtmengen bestehend vorstellen, und diefs erklärt uns hinwieder, warum zwei gleiche senkrecht zu einander polarisirte Lichtquantitäten sich wie natürliches Licht verhalten. Wir denken uns somit von den bei unserem Apparat einfallenden natürlichen Lichtintensitäten J^2 und J_1^2 je die eine Hälfte nach einer Vertical-, die andere nach einer Horizontal-Ebene polarisirt, so dafs wir unmittelbar nach obigen Formeln den Durchgang dieser Lichtportionen berechnen können. Das von J_1 herkommende Licht fällt zunächst auf die eine Glasplatte S_1. Da die Einfallsebene hier eine Horizontalebene ist, so erhalten wir im reflectirten von dem horizontal polarisirten Antheil des einfallenden:

$$h_1^2 = \frac{J_1^2}{2} \frac{2\sigma^2}{1+\sigma^2},$$

und das vertical polarisirte einfallende Licht gibt im reflectirten die Portion:

$$v_1^2 = \frac{J_1^2}{2} \cdot \frac{2\tau^2}{1+\tau^2}.$$

Nun ist aber der Einfallswinkel bei S_1 gleich dem Polarisationswinkel, daher die beiden vorigen Ausdrücke übergehen in:

$$h_1^2 = \frac{J_1^2}{2} \cdot \frac{2\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^2}{1+\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^2}, \quad v_1^2 = 0.$$

Digitized by Google

Das reflectirte Licht ist folglich vollständig nach einer Horizontalebene polarisirt; es trifft dasselbe wieder unterm Polarisationswinkel auf die Glassäule S von n_1 Platten und da die Einfallsebene hier ebenfalls eine Horizontalebene ist, so können wir sofort den Ausdruck für das nach M hin reflectirte Licht aufschreiben; es ist:

$$h_2^2 = h_1^2 \frac{2n_1\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^2}{1+(2n_1-1)\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^2}$$

oder falls wir für h_1^2 seinen Werth setzen:

$$h_2^2 = \frac{J_1^2}{2} \frac{2\left(\frac{1-m_2}{1+m_2}\right)^2}{1+\left(\frac{1-m_2}{1+m_2}\right)^2} \cdot \frac{2n_1\left(\frac{1-m_2}{1+m_2}\right)^2}{1+(2n_1-1)\left(\frac{1-m_2}{1+m_2}\right)} = F.$$

Dieſs ist das ganze, wie wir sehen, vollständig nach einer Horizontalebene polarisirte Licht, welches von J_1 her nach M gelangt.

Das von der Lichtquelle J kommende Licht fällt zuerst auf die drehbare Glassäule D mit n Platten; die Einfallsebene ist vertical, wir haben somit im durchgehenden Licht für die horizontal und vertical polarisirten Antheile:

$$h_1^2 = \frac{J^2}{2} \cdot \frac{1-\tau^2}{1+(2n-1)\tau^2}, \qquad v_1^2 = \frac{1-\sigma^2}{1+(2n-1)\sigma^2}$$

Von diesen beiden Componenten gehen durch die zweite Glassäule S, wo die Einfallsebene horizontal und der Einfallswinkel gleich dem Polarisationswinkel ist, folgende Portionen durch:

$$h_{11}^2 = h_1^2 \frac{1-\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^2}{1+(2n_1-1)\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^2}, \qquad v_{11}^2 = v_1^2 \cdot 1.$$

Setzen wir hier für h_1^2 und v_1^2 ihre Werthe, so erhalten wir für das von J nach M gelangende Licht:

$$h_{11}^2 = \frac{J^2}{2} \cdot \frac{1-\tau^2}{1+(2n-1)\tau^2} \cdot \frac{1-\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^2}{1+(2n^1-1)\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^2} = f$$

Digitized by Google

$$v_u^2 = \frac{J^2}{2} \cdot \frac{1-\sigma^2}{1+(2n-1)\sigma^2} = F.$$

Die Functionen f, F und F_1 sind folglich bestimmt und wir haben jetzt als Bedingungsgleichung des Neutralisationspunktes:

$$v_u^2 = h_2^2 + h_u^2$$

und hieraus ergiebt sich schliefslich für das gesuchte Verhältnifs der Intensitäten J^2 und J_1^2:

$$J_1^2 = J^2(as^2 - bt^2) = J^2, \; F(\varphi) \quad . \quad . \quad . \quad 1$$

wo wir der Kürze halber gesetzt haben:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{1+2n_1\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^2+(2n_1-1)\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^4}{4n_1\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^4} = a, \quad \dfrac{1-\sigma^2}{1+(2n-1)\sigma^2} = s^2 \\ \dfrac{1-\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^2}{4n_1\left(\frac{1-m^2}{1+m^2}\right)^4} = b, \quad \dfrac{1-\tau^2}{1+(2n-1)\tau^2} = t^2 \end{array}\right\} 2$$

und wo der in σ und τ steckende Winkel φ den abzulesenden Einfallswinkel des Lichts auf die drehbare Glassäule D für die Stellung bezeichnet, in welcher dem Auge in M die Farbenringe verschwinden. Variabel ist in dem Factor von J^2 blofs dieser Winkel φ, denn der Brechungswinkel φ_1 läfst sich ja durch φ und m ausdrücken, daher die Bezeichnung mit: $F(\varphi)$. — Der ganzen Deduktion gemäfs gilt aber obige Formel nur, falls blofs natürliches Licht von J und J_1 herkömmt. Indessen sind wir im Stande, das Verhältnifs der Intensitäten auch in jedem andern Falle d. h. bei vollständig oder theilweise polarisirtem Licht aus dem Neutralisationswinkel abzuleiten.

b. Theorie des Photometers für polarisirtes Licht und Combinationen von natürlichem und polarisirtem Licht und Theorie des Polarimeters.

Es soll hier der allgemeine Fall behandelt werden, wo von beiden Lichtquellen theilweise polarisirtes Licht ausgeht. J^2 sey das natürliche Licht der einen Quelle und P^2 die im Azimut β zur Verticalebene polarisirte Intensität.

Digitized by Google

J_1^2, P_1^2 und β_1 sollen die betreffenden Gröfsen bei der andern Lichtquelle darstellen. Zu bestimmen sind also die Azimute β und β_1 und die Verhältnisse $\frac{J^2}{J_1^2}$, $\frac{P^2}{J^2}$, $\frac{P_1^2}{J^2}$, also 5 Gröfsen, wir müssen somit auch 5 Gleichungen resp. 5 Beobachtungen haben. Angenommen es gelten hier dieselben Principien wie oben und man könne ebenso die Neutralisation beobachten, so würde die Gleichsetzung der Gesammt-Horizontal- und Vertical-Componente für den Neutralisationswinkel die Bedingungsgleichung geben:

$$(\alpha)\quad J_1^2+2P_1^2\sin^2\beta_1=J^2(as^2-bt^2)+2P^2(as^2\cos^2\beta-bt^2\sin^2\beta).$$

Um die erforderliche Anzahl Gleichungen zu erhalten, ist es nöthig, das *Polarimeter* anzuwenden. Unser vorliegende Apparat kann leicht und schnell in dasselbe verwandelt werden. Nehmen wir nämlich die Glassäule S ganz weg, so gelangt nach M blofs Licht von J her. Dieses Licht, d. h. das natürliche J^2 und das im Azimut β zur Verticalebene polarisirte P^2 geht dabei durch die drehbare Glassäule D durch und wir können nach dem Früheren sofort die horizontal und vertical-polarisirten Componenten, welche nach M hin gelangen, angeben, sie sind:

$$H^2=\left(\frac{J^2}{2}+P^2\sin^2\beta\right)t^2,\quad V^2=\left(\frac{J^2}{2}+P^2\cos^2\beta\right)s^2.$$

Das Verhältnifs dieser beiden Componenten wird sich auch wieder bei Drehung der Glassäule ändern und wir werden es daher meistentheils dahin bringen können, dafs sie gleich werden. Man sollte nun glauben, dafs in diesem Falle ganz wie früher eine Neutralisation stattfinde, die Farben in der Krystallplatte verschwinden und die Beobachtung des Neutralisationswinkels uns die Bedingungsgleichung gebe:

$$(\beta)\qquad J^2(s^2-t^2)=2P^2(t^2\sin^2\beta-s^2\cos^2\beta).$$

Die Interferenz-Farben beim vorliegenden Apparat werden durch eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Kalkspathplatte erzeugt, so dafs man das bekannte Ringsystem mit weifsem oder schwarzem Kreuz sieht. Man

Digitized by Google

richtete nun das Instrument gegen den Himmel, liefs künstlich erzeugtes theilweise polarisirtes Licht auf dasselbe einfallen, die Beobachtung ergab, dafs ein Verschwinden der Farbenringe nur dann eintrat, falls das einfallende Licht nach der Einfallsebene polarisirt war, nie dagegen falls seine Polarisationsebene mit der Einfallsebene auf die drehbare Glassäule *D* einen Winkel bildete. Es zeigte sich vielmehr in letzterem Falle bei Drehung der Säule *D* aus der verticalen Stellung gegen die horizontale hin ganz dieselbe Erscheinung, als ob man die ursprüngliche Polarisationsebene nach und nach in eine horizontale übergehen lasse. Um diefs Phänomen weiter zu verfolgen, wurden statt der Kalkspathplatte Gypsplättchen, dann auch gekreuzte, unter 45° gegen die Axe geschnittene, Bergkrystallplatten angewandt. Die Farben der erstern und das Fransensystem der letztern verschwinden bekanntlich, falls eine der Polarisationsebenen mit der Mittellinie des Gypses oder dem Hauptschnitt des Bergkrystalls zusammenfällt. War das Licht nach der Einfallsebene theilweise polarisirt, so verschwanden die Farben bei einem bestimmten Einfallswinkel und zwar ganz unabhängig von der Lage des Hauptschnitts. Farblos wurde aber das Gesichtsfeld jetzt auch, wenn das einfallende Licht in irgend einem Azimut polarisirt war, nur variirte in dem Falle der Neutralisationswinkel mit der Stellung des Hauptschnittes gegen die Einfallsebene. Im Uebrigen verhielt sich die Erscheinung so, als ob die durch die Glassäule durchgegangenen Componenten sich zu einem Strahl zusammensetzen, der in einen neuen Azimut polarisirt sey und als ob das Azimut dieser neuen Polarisationsebene mit wachsendem Einfallswinkel sich immer mehr 90° nähere. Angenommen diefs sey wirklich der Fall und der Hauptschnitt der Krystallplatte bilde 45° mit der Einfallsebene, so werden die Farben verschwinden, falls die beiden durch die Glassäule durchgehenden, nach der Einfallsebene und senkrecht dazu polarisirten Amplituden *V* und *H* einen im Azimut 45° polarisirten Strahl geben; diefs tritt ein, falls:

Digitized by Google

$$\frac{V}{H} = \text{tang}\, 45^\circ = 1$$

oder auch:

$$V^2 = H^2.$$

Die Quadrate der Amplituden V und H verhalten sich aber innerhalb desselben Mediums wie die Intensitäten; es würde uns folglich diese Betrachtung ganz dieselbe Bedingungsgleichung β geben, wie oben die unmittelbare Gleichsetzung der componirenden Intensitäten. Während wir aber hier wirklich eine Neutralisation beobachten können, ging dieſs dort mit der Kalkspathplatte nicht an. Es muſs folglich unser erstes Princip, daſs zwei gleiche Quantitäten senkrecht zn einander polarisirten Lichts sich schlechtweg verhalten wie natürliches, nicht allgemein gültig seyn. Um das vollständige Gesetz zu erhalten, das uns die vorstehenden Erscheinungen ganz erklärt, müssen wir zurückgehen zur Entstehung der Farben in Krystallplatten durch Interferenz. Wir betrachten zu dem Ende hin den Durchgang des einfallenden Lichts durch die Glassäule D, den Krystall- und den analysirenden Polarisator. Der polarisirte Antheil des einfallenden Lichts sey im Azimut β polarisirt und seine Amplitude P; es habe ferner derselbe, um den ganz allgemeinen Fall zu betrachten gegenüber dem natürlichen Antheil eine Verzögerung erlitten, deren Phase Δ sey. Die Amplitude des natürlichen Lichts sey J, also diejenige des im Azimut α polarisirten Theils desselben $J\frac{d\alpha}{2\pi}$; wir verfolgen blofs den Durchgang dieses Theils und nehmen dann schliefslich die Summe nach α von 0 bis 2π. Zerlegen wir nun dieſs im variabeln Azimut α und das im festen Azimut β polarisirte Licht nach der Einfallsebene und senkrecht dazu, so können wir sofort die durch die Glassäule durchgehenden Amplituden hinschreiben; s und t sollen die hiebei auftretenden Factoren darstellen, entsprechend denen bei den Intensitäten oben. Diese durchgegangenen Amplituden fallen weiter auf die Krystallplatte, deren Hauptschnitt mit der Einfallsebene den Winkel i bilde; man zerlegt sie nach demselben und

Digitized by Google

senkrecht dazu und erhält so je den gewöhnlichen und ungewöhnlichen Strahl, welche den Krystall mit ungleicher Geschwindigkeit durchlaufen. Von den vier austretenden Amplituden nehmen wir endlich noch die Componenten nach der analysirenden Polarisationsebene, die mit der Einfallsebene zusammenfallen soll; alsdann haben wir 4 Strahlen mit gemeinschaftlicher Polarisationsebene, die folglich interferiren können. Sie sind:

$$\sin i\, J\frac{d\alpha}{2\pi}(s\cos\alpha\cos i + t\sin\alpha\sin i)\sin(\tau - \Delta_0)$$
$$\sin i\, P(s\cos\beta\cos i + t\sin\beta\sin i)\sin(\tau - \Delta_0 - \Delta)$$
$$\cos i\, J\frac{d\alpha}{2\pi}(s\cos\alpha\sin i - t\sin\alpha\sin i)\sin(\tau - \Delta_e)$$
$$\cos i\, P(s\cos\beta\sin i - t\sin\beta\cos i)\sin(\tau - \Delta_e - \Delta)$$

wo

$$\tau = \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)2\pi$$

falls x den Weg von der Lichtquelle bis zum Auge darstellt und wo Δ_0 und Δ_e die Phasen der Verzögerung bezeichnen, welche die gewöhnlichen und ungewöhnlichen Strahlen beim Durchgang durch den Krystall erfahren. Von diesen 4 Strahlen setzt man nun je die beiden ersten und beiden letztern nach der gewöhnlichen Regel zu zwei resultirenden von der Form:

$$A_1\sin(\tau - \Delta_0 - D_1) \text{ und } A_2\sin(\tau - \Delta_e - D_2)$$

zusammen; und diese zwei Strahlen geben dann als resultirende Intensität:

$$R^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2\cos[\Delta_0 + D_1 - (\Delta_e + D_2)].$$

Führen wir hiernach die Rechnung durch und nehmen schliefslich nach α die Summe von 0 bis 2π, so erhalten wir:

$$R_2 = \frac{J^2}{2}[s^2\sin^2 2i + t^2\cos^2 2i] + P^2[s\sin 2i\cos\beta - t\cos 2i\sin\beta]^2 - \frac{\sin 2i}{2}\Big\{\sin 2i[J^2(s^2 - t^2)] + 2P^2(s^2\cos^2\beta - t^2\sin^2\beta) - P^2 st\cos 2i\sin 2\beta\Big\}\sin^2\frac{\Delta_0 - \Delta_e}{2}$$

Digitized by Google

Eigentlich würden alle Glieder noch einen constanten Factor erhalten, herrührend von der Veränderung der Amplituden beim Ein- und Austritt im Krystall und Analyser; da es uns aber nicht auf die absolute Intensität des durchgegangenen Lichts ankömmt; sondern blofs auf die Bedingung des Verschwindens der Farbenringe, so haben wir denselben bei der Rechnung weggelassen. Vorstehender Ausdruck zeigt zunächst, dafs ein Unterschied im Ursprung des polarisirten und natürlichen Lichts, wie wir ihn angenommen ohne Einflufs ist auf die resultirende Intensität, indem die Verzögerung Δ ganz herausgefallen ist; ferner ergiebt sich, dafs die Farben nur von dem letzten mit dem sin. der Verzögerungsphase: $\Delta_0 - \Delta_e$ behafteten Gliede abhängen können, denn nur dieses ist periodisch. Damit also das Gesichtsfeld farblos werde, mufs der eine oder andere der beiden Factoren von $\sin^2 . \frac{\Delta_0 - \Delta_e}{2}$ verschwinden. Der erste Factor $\sin 2i$ gleich Null gesetzt giebt uns die schon oben erwähnte Bedingung, dafs der Hauptschnitt mit der Einfallsebene resp. mit der analysirenden Polarisationsebene zusammenfalle. Setzen wir dagegen den zweiten Factor gleich Null, so erhalten wir das gesuchte Gesetz. Damit beim Polarimeter allgemein eine Neutralisation eintrete, mufs folgende Relation zwischen den Amplituden bestehen:

$$\sin 2i\,[J^2(s^2 - t^2) + 2P^2(s^2\cos^2\beta - t^2\sin^2\beta)] = P^2 . s . t . \cos 2i . \sin^2\beta \quad . \quad . \quad . \quad A$$

Diese Bedingungsgleichung enthält die Erklärung aller oben angeführten Erscheinungen. Wir sehen, dafs das Verhältnifs der Quadrate der Amplituden resp. also der Intensitäten, welches eine Neutralisation bedingt, allgemein abhängig ist vom Winkel i, welchen der Hauptschnitt des Krystalls mit der Einfallsebene bildet. Bei einer senkrecht zur optischen Axe geschliffenen Kalkspathplatte, wo dieses i für jede betrachtete Stelle des Farbenbildes ein anderes ist, wird daher auch kein vollständiges Verschwinden der Farben stattfinden können. Haben wir aber gekreuzte

Digitized by Google

Bergkrystallplatten oder Gypsblättchen, wo i für jeden Punkt denselben Werth hat, so wird es einen Einfallswinkel φ, d. h. ein dadurch bestimmtes Verhältnifs der Amplituden s und t geben, wo obige Gleichung erfüllt wird. Der einfachste Fall ist derjenige, wo $i = 45^\circ$ ist, da hat man nämlich:

$$J_2(s^2 - t^2) = 2P^2(t^2 \sin^2\beta - s^2 \cos^2\beta) \quad . \quad . \quad 3$$

t^2 und s^2 sind die Quadrate der beim Durchgang durch die Glassäule auftretenden Amplituden-Factoren, da aber hier blofs ihr Verhältnifs vorkommt, so können wir sie als gleichbedeutend ansehen mit den früher angegebenen Intensitäten-Factoren s^2 und t^2; vorstehende Bedingungsgleichung ist somit identisch mit β oben. Die Gleichung β (oder 3) hat also nicht die allgemeine Gültigkeit, wie wir dort annahmen, sondern ist blofs in dem speciellen Falle richtig, wo die Krystallplatte nicht senkrecht zur optischen Axe geschnitten ist und wo dann ihr Hauptschnitt unter 45° gegen die Einfallsebene und analysirende Polarisationsebene geneigt ist. Dafs wir endlich auch mit der Kalkspathplatte eine Neutralisation zu beobachten im Stande sind, falls die ursprüngliche Polarisationsebene mit der Einfallsebene zusammenfällt, findet ebenfalls seine Erklärung durch obige Formel. Setzt man nämlich in A, $\beta = 0$, so geht sie über in:

$$J^2(t^2 - s^2) = 2P^2 s^2.$$

Die Farben verschwinden also in dem Falle unabhängig vom Winkel i des Hauptschnitts und wir haben zur Bestimmung des Verhältnisses des natürlichen und polarisirten Lichts die einfache Relation:

$$P^2 = \frac{J^2}{2}\left[\frac{t^2}{s} - 1\right] = J^2 . f(\varphi) \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

(Für $\beta = 90^\circ$ kann, wie leicht ersichtlich, keine Neutralisation eintreten.)

Aus dem Vorigen ergeben sich nun folgende Regeln für die Messungen mittelst des Polarimeters: Ist dasselbe um die Sehaxe JM drehbar, so bestimme man mittelst eines

Digitized by Google

Polariskops die Polarisationsebene des einfallenden Lichts und drehe dann den Apparat bis die Einfallsebene auf D mit derselben zusammenfällt. Aus dem in dieser Stellung beobachteten Neutralisationswinkel ist das Verhältnifs der Intensitäten nach No. 4 leicht zu berechnen. Die Neutralisation kann in diesem Falle auch mittelst des Kalkspaths beobachtet werden. — Falls aber eine Drehung des Apparats um JM nicht möglich ist, so hat man Krystallplatten mit constantem i anzuwenden. Man stellt dieselbe zweckmäfsig so, dafs ihr Hauptschnitt unter 45° gegen die Einfallsebene geneigt ist und beobachtet dann bei beliebiger Stellung des Apparats den Neutralisationswinkel und zugleich mittelst eines Polariskops das Azimut β. (Auf letzteres werden wir weiter unten zu sprechen kommen). Das Verhältnifs der Intensitäten ist jetzt aus Gleichung 3 abzuleiten.

Nachdem zur Lösung unsers Problems von S. 244 in der angegebenen Weise die Azimute β und β_1, sowie die Verhältnisse $\frac{P^2}{J^2}$ und $\frac{P_1^2}{J_1^2}$ ermittelt sind, gehen wir zur letzten Beobachtung mit dem Photometer über, um auch das Verhältnifs $\frac{J^2}{J_1^2}$ zu bestimmen. Aus der vorigen Betrachtung folgt, dafs die oben für eine solche Beobachtung aufgestellte Gleichung α nicht gültig seyn wird und dafs wir auch hier zur Entstehung der Inteferenz-Farben zurückzugehen haben, falls wir die richtige Formel erhalten wollen. Berechnen wir ganz analog, wie vorhin, den Durchgang der componirenden Amplituden beider Lichtquellen durch den Apparat, Krystallplatte und Analyser inbegriffen und bilden schliefslich durch Zusammensetzung der Strahlen wieder den Ausdruck für die resultirende Intensität, so erhalten wir folgende Bedingungsgleichung für das Verschwinden des periodischen, die Farben erzeugenden Gliedes:

$$\sin 2i[J^2(as^2 - bt^2) + 2P^2(as^2\cos^2\beta - bt^2\sin^2\beta) - J_1^2 - 2P_1^2\sin^2\beta_1 + 4akk_1tPP_1\sin\beta\sin\beta_1] = a\cos 2i[PP_1 4k_1 s\cos\beta\sin\beta_1 + 2P^2 kst\sin 2\beta] \quad . \quad B$$

Digitized by Google

k stellt den Factor dar, den die verticalen von J herkommenden Amplituden beim Durchgang durch die Glassäule S erhalten, und k_1 den durch die Reflexion S_1 und S für die horizontalen Amplituden von J_1 her bedingten Coëfficienten. Statt $\frac{1}{k_1^2}$ und $\left(\frac{k}{k_1}\right)^2$ haben wir bereits die entsprechenden Intensitätsfactoren von früher a und b gesetzt. Die übrigen Gröfsen haben dieselbe Bedeutung wie oben. Aus B ist bereits ersichtlich, dafs auch hier das Verschwinden der Farben allgemein vom Winkel i des Hauptschnitts mit der Einfallsebene abhängt, im Uebrigen aber ist die Bedingungsgleichung in obiger Gestalt zur Berechnung des Verhältnisses der Intensitäten J^2 und J_1^2 aus dem beobachteten Neutralisationswinkel nicht brauchbar, da die Amplituden P und P_1 uns nicht bekannt sind. Sie wird es nur in folgenden vier speciellen Fällen.

1. Wenn die Polarisationsebenen sowohl des von J als von J_1 stammenden Lichts der Einfallsebene auf die drehbare Glassäule D parallel sind, also $\beta = \beta_1$, so geht B über in:

$$J^2(as^2 - bt^2) + 2P^2as^2 = J_1^2 \quad . \quad . \quad . \quad 5$$

2. Ist das von J_1 kommende Licht wie vorhin nach der Einfallsebene, dagegen dasjenige von J senkrecht dazu polarisirt, so hat man:

$$J^2(as^2 - bt^2) - 2P^2bt^2 = J_1^2 \quad . \quad . \quad . \quad 6$$

Wir sehen, in diesen beiden Fällen ist das Verschwinden der Farben ganz unabhängig von i, die Neutralisation wird hier folglich auch mit dem Kalkspath zu beobachten seyn.

3. Werden die Farben durch Bergkrystallplatten oder Gypsblättchen erzeugt, so stelle man deren Hauptschnitt unter 45° gegen die Einfallsebene und bringe dann den Apparat in eine solche Lage, dafs die Einfallsebene auf D zusammenfällt, entweder mit der Polarisationsebene des von J ausgehenden Lichts, in welchem Falle B übergeht in:

$$J^2(as^2 - bt^2) + 2P^2as^2 = J_1^2 + 2P_1^2\sin^2\beta_1 \quad . \quad . \quad 7.$$

Digitized by Google

4. Oder, falls es thunlicher ist, mit der Polarisationsebene des Lichts von J_1 her, welche Anordnung die Bedingungsgleichung giebt:

$$J^2(as^2 - bt^2) + 2P^2(as^2 \sin^2\beta - bt^2\cos^2\beta) = J_1^2 \quad . \quad . \quad 8.$$

Ist also theilweise polarisirtes Licht zu vergleichen, so müssen wir die Beobachtung stets so einzurichten suchen, dafs einer dieser vier Fälle erreicht wird.

Die allgemeine Bedingungsgleichung B kann uns endlich auch die Gleichungen zur Bestimmung des Verhältnisses der Intensitäten in allen den Fällen liefern, wo wir es mit Combinationen von natürlichem, theilweise und vollständig polarisirtem Lichte zu thun haben.

c. Beschreibung des ausgeführten Apparates und Bestimmung des Brechungsverhältnisses.

Zunächst habe ich hier wohl auf diejenigen Punkte aufmerksam zu machen, welche bei der Construction besonders zu berücksichtigen sind. Die ganze Ableitung der unter a und b entwickelten Formeln setzt voraus, dafs bei der Refraction je die Summe des reflectirten und durchgehenden Lichts gleich dem einfallenden sey, d. h. dafs keine Absorption in den Glasplatten stattfinde; diefs wird um so eher der Fall seyn, je durchsichtiger und dünner die letztern sind. Es müssen ferner alle Platten von möglichst planen und parallelen Flächen begränzt werden, der Spiegel S_1 und die Glassäule S einander parallel und unterm Polarisationswinkel gegen die Richtung JM aufgestellt seyn, sowie die Säule D sich um eine Axe drehen, welche senkrecht zur Richtung JM ist und in der Ebene durch diese Richtung und das Loth der Platten S liegt. Dann wird auch gefordert, dafs von den beiden Lichtquellen in den parallelen Richtungen JM und J_1M_1 gleich grofse Bündel unter sich paralleler Strahlen auf die Spiegel S_1 und D einfallen und, falls wir eine richtige Bestimmung des Verhältnisses der Intensitäten erhalten wollen, darf das Licht der beiden Quellen keine relative Veränderung erfahren, die wir nicht in Rechnung bringen können.

Digitized by Google

Endlich mufs bei der Construction auch darauf gesehen werden, dafs im Apparat die Mittel liegen, die nicht zu vermeidenden Fehler ihrer Gröfse nach zu bestimmen und darnach die Formeln zu corrigiren.

Diese Hauptbedingungen und einige untergeordnete, die sich aus dem Verlauf ergeben werden, suchte man durch folgende Einrichtung des Instruments zu erfüllen.

Eine mit drei Stellschrauben versehene Messingplatte von rechteckiger Gestalt ($7\frac{1}{2}$ Pariser Zoll lang, $4\frac{1}{4}$ Zoll breit und $\frac{1}{4}$ Zoll dick), oben und an den Rändern eben abgeschliffen, bildet die Grundlage der übrigen Theile (Fig. 4, *ABCD*). Die Stellung der letztern wurde durch zwei gerade Linien fixirt, welche genau parallel den Kanten *AD* und *BC* in passender Entfernung von einander auf der Platte schraffirt wurden; sie stellen unsere frühere Richtungen *JM* und J_1M_1 dar. Die Glassäule *S* besteht aus 10 Glasplatten; sie sind in einem Rahmen von Messing so gefafst, dafs die Oeffnung des Glases $1\frac{1}{6}$ Zoll Breite und $2\frac{1}{2}$ Zoll Länge hat. Dieser Rahmen besitzt in der Mitte seiner längeren Seite einen etwas konisch abgedrehten Zapfen, der in eine entsprechende Oeffnung der Platte pafst und von unten mittelst einer Mutter festgeklemmt werden kann. Die Axe des Zapfens und der Oeffnung steht senkrecht gegen die Ebene der Platte in einem Punkte σ der Linie *JM* und die spiegelnden Glasflächen sind derselben parallel; bei einer Drehung der Säule um den Zapfen bleiben also die brechenden Flächen immer senkrecht zur Ebene der Platte. Der Rahmen ist endlich noch so beschaffen, dafs die Mitte seiner Oeffnung etwa $\frac{3}{4}$ Zoll über der Ebene der Platte sich befindet. In derselben Höhe über letzterer ist die Drehungsaxe $\delta\delta$ der drehbaren Glassäule *D* angebracht. Die Spiegelplatten befinden sich hier ebenfalls in einem Messingrahmen, aber so, dafs ihre Anzahl beliebig vermindert oder vermehrt werden kann (etwa von 2 bis 10 oder 12). Zu dem Ende hin ist der Rahmen an einer seiner schmalen Seiten aufgeschnitten und besitzt inwendig Federn, welche die aus dem Schlitz et-

Digitized by Google

was hervorragenden Platten festhalten. Die Oeffnung $efgh$ des Rahmens ist $1\frac{1}{5}$ Zoll breit und $3\frac{1}{4}$ Zoll lang; in der Mitte der längeren Seiten trägt derselbe die beiden Zapfen. Diese müssen möglichst concentrisch seyn (wurden daher erst abgedreht, nachdem sie bereits am Rahmen festgelöthet waren) und ihre gemeinschaftliche Axe, die Drehungsaxe, mufs den spiegelnden Flächen der Glasplatten parallel seyn. Damit diefs stets zu erreichen sey, besitzt der Rahmen da, wo die Platten auf ihm aufliegen, vier kleine Schrauben, mittelst deren man die Lage der brechenden Ebenen zur Drehungsaxe corrigiren kann. Die Zapfenlager z und z_1 sind ferner genau gleich hoch über der Ebene der Platte und von dem Rande AB gleich entfernt, mithin die Drehungsaxe auch parallel der Ebene der Platte und senkrecht zur Richtung JM. An dem einen Zapfen sitzt die getheilte Kreisscheibe KK, die sich mit demselben dreht, während die Indices i am Zapfenlager z festgeschraubt sind. Die gröfseren Drehungen geschehen mittelst des Knopfes L, die feinere Einstellung erfolgt durch einen aufzuschiebenden Hebelarm HH. Um die Glassäule ganz umdrehen zu können, hat die Platte unter derselben einen Ausschnitt $abcd$. Auf der andern Richtung J_1M_1 befindet sich die einzelne Glasplatte S_1, sie sitzt ebenfalls in einem Messingrahmen mit Zapfen, hat dieselbe Oeffnung wie S und ist um einen Punkt σ_1 der Linie J_1M_1 auch so drehbar, dafs ihre reflectirende Fläche dabei stets senkrecht zur Ebene der Fufsplatte steht. Die Mitte der Oeffnung liegt ebenfalls in gleicher Höhe mit derjenigen von S. Der Zapfen dieses Rahmens aber ist nicht unmittelbar in die Fufsplatte $ABCD$ eingelassen, sondern in ein besonderes Stück, welches in einem Schlitz $\alpha\beta\gamma\delta$ derselben mittelst einer Schraube r in der Richtung J_1M_1 verschoben werden kann. Der Zapfen ist wieder von unten durch eine Mutter festzuklemmen. — Durch diese ganze Anordnung ist nun Folgendes erreicht. Die reflectirenden Flächen der Platten S und S_1 sind bei jeder Stellung gegen die Richtung JM möglichst senkrecht auf der Ebene der Fufsplatte; ferner stehen die brechen-

Digitized by Google

den Flächen der Glassäule D bei jeder Drehung senkrecht auf einer Ebene durch das Loth der Platte und die Richtung JM. Dieſs hat denn auch zur Folge, daſs für Strahlen, welche parallel der Fuſsplatte in den Richtungen J_1M_1 und JM den Apparat durchlaufen, die Einfallsebenen bei den verschiedenen Spiegeln stets entweder parallel oder senkrecht zur Ebene der Fuſsplatte sind. Für Strahlen von dieser Beschaffenheit haben wir oben unsere Rechnungen angestellt. — Damit aber wirklich bloſs Licht in der Krystallplatte K zur Wirkung komme, welches sich in den Richtungen JM und J_1M_1 bewegt hat, sind an den beiden Enden kleine Messingplatten O und O_1, N und N_1 aufgeschraubt und in diese Röhren so eingelassen, daſs erstlich die Axen je zweier gegenüber stehender zusammenfallen, und dann diese gemeinschaftlichen Axen parallel der Fläche der Fuſsplatte in Ebenen durch das Loth der letztern und die Richtung JM resp. J_1M_1 liegen. Die Höhe endlich dieser Axen über der Platte entspricht der Mitte der Spiegelöffnungen. Die vordern Röhren, durch welche das Licht in den Apparat einfällt, haben einen Durchmesser von 1 Zoll und sind ungefähr 3 Zoll lang; die hintern bei N und N_1 haben bloſs einen Durchmesser von $\frac{2}{3}$ Zoll und zwar aus folgendem Grunde. Unsere Formeln für das reflectirte und durchgehende Licht auf S. 239 setzen eigentlich eine unendliche Anzahl von Reflexionen im Innern der Glasplatten voraus, indem sie aus der Summation unbegränzter, geometrischer Reihen fortschreitend nach Potenzen von r^2 entstanden sind. Für die begränzten Platten im Apparate ist aber die Zahl der Reflexion eine beschränkte; indessen zeigt eine nähere Betrachtung, daſs jene Reihen der Kleinheit von r^2 halber sehr stark convergiren und daher schon 5 bis 6 Reflexionen im Innern genügen; damit dieſs auch noch bei den Randstrahlen, welche im Krystall interferiren, der Fall sey, verfügte man in obiger Weise über das Verhältniſs der beiderlei Röhren-Oeffnungen. Wie die Figur zeigt, ist die eine Röhre etwas mehr nach vorn gerückt als die andere; dieſs hat den Zweck, daſs das Licht der

Digitized by Google

beiden zu vergleichenden Lichtquellen innerhalb des Apparats gleiche Wege durchlaufe (es ist nämlich; $R_1 S_1 + S_1 S = RS$), folglich das reflectirte Bild der Oeffnung R_1 gleich grofs sey, wie das direct gesehene der Oeffnung O. Damit beide Bilder sich vollständig decken, mit anderen Worten die Strahlenbündel beider Oeffnungen sich ihrer ganzen Ausdehnung nach compensiren können, müssen die Centren der Bilder zusammenfallen, der Spiegel S_1 also, nachdem er (sowie auch S) auf den Polarisationswinkel eingestellt worden ist, eine ganz bestimmte Lage auf der Linie $J_1 M_1$ haben. Zur genauen Ausführung dieser Einstellung wurde dieser Spiegel in der oben angedeuteten Weise verschiebbar gemacht. (Die Oeffnung bei N_1 ist nicht wesentlich, sondern dient blofs dazu, den Parallelismus der Axen der beiderlei Röhren zu prüfen.) Was die Einstellung auf den Polarisationswinkel anbelangt, so geschah dieselbe folgendermafsen: Alle Platten des Apparats sind aus derselben Glastafel geschnitten. Nachdem das Brechungsverhältnifs dieses Glases bestimmt und daraus der Polarisationswinkel abgeleitet war, wurde ein Winkel angefertigt (Fig. 3, Taf. II), an dessen einer Seite senkrecht zu seiner Fläche eine Messingplatte befestigt war, während in die andere zwei Stahlstifte eingeschraubt waren. Durch Drehen der Stifte konnte man den Winkel, welchen eine Gerade durch ihre Spitzen mit der andern Seite des Winkels machte, ziemlich genau gleich dem berechneten Polarisations-Winkel machen. Die erwähnte seitliche Messingplatte, welche noch einen der Ebene des Winkels parallelen Falz besafs, wurde nun je an die Kanten BC und AD angelehnt und der Winkel längs derselben verschoben, bis die Spitzen der Stifte die beweglichen Spiegel S und S_1 berührten und durch Andrücken in die gehörige Richtung brachten. So wie diefs geschehen, klemmte man die Spiegel von unten fest. — Um den Apparat in das Polarimeter zu verwandeln, mufs die Glassäule S entweder senkrecht zur Richtung JM gedreht oder besser ganz herausgenommen werden; damit man nun nicht jedesmal den Winkel

Digitized by Google

anzusetzen brauche, befindet sich in F eine verschiebbare Marke, die, falls der Spiegel eingestellt ist, an denselben angedrückt und dann von unten festgeschraubt wird. Ein Punkt wurde bei der Construction des vorliegenden Apparats unberücksichtigt gelassen, der doch nicht ganz ohne Belang ist. Durch die beinahe 5 Linien dicke Glassäule S werden die von J kommenden Strahlen etwas nach S_1 zu verschoben, so dafs das Centrum des von der Oeffnung R gesehenen Bildes nicht mehr mit dem Mittelpunkt der Oeffnung bei N, durch welche man beobachtet, zusammenfällt; es wäre deshalb wünschbar, dafs das die Beobachtungsröhre tragende Messingstück N zwischen zwei Schienen senkrecht zur Richtung JM nach N_1 hin verschiebbar gemacht würde. Wirklich verschiebbar mufs es seyn, weil bei Umwandlung des Apparats in das Polarimeter in Folge der Wegnahme der Säule S keine solche Verrückung der Strahlen nach der Seite hin stattfindet. Das aus demselben Grunde erfolgende Heben oder Senken des Bildes der Oeffnung R durch die Glassäule D ist viel weniger störend. — Um alles fremde Licht abzuhalten, wird von oben ein Kasten von Holz auf die Platte gesetzt, der an den Stellen O, O_1, N, N_1 und da wo der getheilte Kreis sitzt, passende Ausschnitte hat. Auch an den Oeffnungen $abcd$ und $\alpha\beta\gamma\delta$ ist das Eindringen des Lichts von unten durch Blechkapseln verwehrt. Die unregelmäfsige, störende Reflexion des Lichts im Innern des Kastens durch seine Wände, durch die Fufsplatte u. s. f. wurde dadurch möglichst vermieden, dafs man alle nach innen kommende Theile des Apparats matt schwarz machte. Fig. 7 zeigt eine perspectivische Seitenansicht des Apparats ohne aufgesetzten Holzkasten.

Die Farbenringe erzeugt bei vorliegendem Apparate, wie schon oben angegeben wurde, eine senkrecht zur optischen Axe geschliffene Kalkspathplatte. Es befindet sich dieselbe im Brennpunkt einer Linse (Fig. 6), so dafs möglichst parallel der Axe JM sich bewegende Strahlen sie treffen. Das Ringsystem wird mittelst eines verkleinernden Fernrohrs beobachtet, vor dessen Ocular ein Turmalin oder

Digitized by Google

eine kleine Glassäule als Analyser befestigt ist. — Wir haben früher gesehen, dafs in vielen Fällen die Beobachtung des Neutralisationswinkels mittelst eines Kalkspaths nicht möglich ist, sondern dafs man dazu Krystallplatten mit constantem Hauptschnitt bedarf. Die Anwendung letzterer in allen Fällen möchte aber auch noch den Vortheil einer viel genaueren Bestimmung des Neutralisationswinkels gewähren. Gekreuzte Bergkrystallplatten unter 45° gegen die Axe geschnitten oder zu einer Platte vereinigte Quarzprismen von gleichem brechenden Winkel, in deren einem die optische Axe parallel, im andern senkrecht zur brechenden Kante ist, zeigen ein geradliniges Fransensystem, das bei passender Wahl der Dicke der Platten resp. des brechenden Winkels der Prismen sehr fein ist. Stellt man das Ganze so, dafs dieses Fransensystem senkrecht zur Ebene der Fufsplatte steht, und beobachtet dann dasselbe durch ein schwach vergröfserndes Fernrohr mit Fadenkreuz, so wird beim Neutralisationswinkel blofs ein Querstreifen im mittlern Theil des Fransensystems ausgelöscht, zu beiden Seiten sind die Farben complementär, und es läfst sich dann sehr genau dieser ausgelöschte Streifen je gerade auf die Mitte des Fadenkreuzes einstellen. — Die schon wiederholt gemachte Bemerkung, dafs diese Farbenstreifen auch verschwinden, falls eine der beiden Polarisationsebenen, die ursprüngliche oder analysirende mit dem Hauptschnitt zusammenfällt, erlaubt diese Combination zugleich als ein sehr scharfes Mittel zur Auffindung der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes zu gebrauchen und macht somit ein besonderes Polariskop entbehrlich.

Das Brechungsverhältnifs der Platten im Apparat wurde nach der schon 1770 vom Duc de Chaulnes angegebenen Methode ermittelt. Ein Mikroskop wird auf einen bestimmten Gegenstand eingestellt, dann die Glasplatte, deren Brechungsverhältnifs zu bestimmen ist, so zwischen Gegenstand und Objectiv gebracht, dafs ihre Fläche senkrecht steht gegen die optische Axe des Mikroskops und nun gemessen, um wie viel man letzteres verschieben mufs, damit man

Digitized by Google

den Gegenstand wieder deutlich sehe. Heifsen wir diese Verschiebung v, und d die Dicke der Platte, so hat man für das Brechungsverhältnifs m:

$$m = \frac{d}{d-v}.$$

Die Werthe von d und v sind in unserm Falle so klein, dafs erst nach mehreren mifslungenen Versuchen gelang, eine Anordnung der Beobachtungen zu treffen, die brauchbare Resultate lieferte. Ein stark vergröfserndes Mikroskop ward an einem festen Ständer so angeschraubt, dafs seine optische Axe vertical stand. Unterhalb des Objectivs befand sich ein Ring, dessen oberer Rand eben abgeschliffen und horizontal gestellt war; er wurde durch einen mittelst Mikrometerschraube an einer verticalen Stange verschiebbaren Arm gehalten und über seine Oeffnung war ein feiner Faden quer ausgespannt, den von unten ein Spiegel beleuchtete. Den Ring stellte man hierauf so, dafs im Mikroskop ein scharfes Bild des Fadens zu sehen war (besser als ein Faden wäre wohl ein wirklich mikroskopisches Object), legte dann die Glasplatte auf den Ring und verschob letztern mittelst der Schraube, bis das Bild des Fadens sich wieder in derselben Deutlichkeit im Mikroskop zeigte. Um diese Verschiebung genau zu messen, war seitlich ein zweites weniger stark vergröfserndes Mikroskop mit Mikrometer aufgestellt, so dafs noch Tausendstel einer Linie mit Leichtigkeit zu bestimmen waren. Nachdem die optische Axe dieses Mikroskops horizontal gestellt war, wurde dasselbe auf eine Marke am Arm des Ringes gerichtet und der bewegliche Faden des Mikrometers vor und nach der Verschiebung auf diese Marke eingestellt. Man erhielt so die Gröfse der Verschiebung in Revolutionen der Schraube ausgedrückt. — Zur Messung der Dicken der Glasplatten bediente man sich desselben Apparats: es wurde blofs statt des erstern Mikroskops oberhalb des Ringes ein verticaler Stift unbeweglich aufgestellt, dessen feine Spitze nach unten gerichtet war, und ferner auf dem Ringe eine Spiegelplatte befestigt. Behufs der Messung näherte man diese Platte

Digitized by Google

mittelst der Schraube am Arm des Ringes der Spitze darüber, bis letztere und ihr Spiegelbild sich beinahe berührten und stellte dann im seitlichen Mikroskop den beweglichen Faden gerade auf die Mitte zwischen beiden ein; hierauf senkte man die Spiegelplatte, legte die zu untersuchende Glasplatte darauf, bewegte den Arm wieder aufwärts bis der Stift und sein Bild in der neuen Platte beinahe zur Berührung kamen und brachte den Faden des Mikrometers auf die jetzige Gränze: die Anzahl der hiezu nöthigen Umdrehungen der Schraube gab unmittelbar die Dicke der zwischen gelegten Platte in derselben Einheit, wie oben die Verschiebungen; man konnte also unmittelbar mit diesen Zahlen das Brechungsverhältnifs berechnen. Um indessen auch eine Vorstellung von der absoluten Gröfse der Dicken und Verschiebungen zu erhalten wurde noch eine dritte Beobachtungsreihe gemacht, nämlich an verschiedenen Stellen eines vertical stehenden Normal-Maafsstabes die Gröfse einer halben Linie durch Revolutionen der Mikrometerschraube ausgemessen. Die obigen Bestimmungen geschahen an zwanzig aus einer Glastafel für den Apparat zugeschnittenen Platten und ergaben einzeln folgende Werthe für das Brechungsverhältnifs m:

1,5206	1,5186	1,5225	1,5202
1,5226	1,5187	1,5186	1,5175
1,5225	1,5248	1,5183	1,5185
1,5190	1,5219	1,5157	1,5215
1,5216	1,5221	1,5185	1,5245.

Das Mittel aus allen Werthen ist: $m = 1{,}520425$, wofür wir bei der Rechnung annahmen:

$$m = 1{,}520426$$

da dieſs gerade die tang von 56°,40′ darstellt. Das Brechungsverhältnifs ist richtig bis auf die zweite Dezimale, denn die gröfsten Abweichungen der einzelnen Werthe von diesem Mittel sind:

$$+ 0{,}004725 \text{ und } - 0{,}004375.$$

Die Umsetzung der Revolutionen der Schraube in Pa-

Digitized by Google

riser Linien ergab als durchschnittlichen Werth der Dicken der Platten und der Verschiebungen:

$$d = 0,'''494 \qquad c = 0,'''169.$$

Der Controle halber wurde auch an zwei Platten der drehbaren Glassäule der Polarisationswinkel bestimmt. Nachdem die betreffende Platte gehörig gereinigt und dann auf der einen Seite geschwärzt worden war, brachte man sie allein in den Rahmen der drehbaren Glassäule. In die vor letzterer befindliche Oeffnung *RO* schob man sodann ein längeres, am Anfang und Ende mit Diaphragmen versehenes Messingrohr, so dafs blofs ein kleines Strahlenbündel längs der Axe dieser Röhre von einer sonst ganz verdeckten Lichtquelle auf die Platte fallen konnte; das reflectirte Licht wurde mittelst eines achromatisirten Kalkspathprismas untersucht. Um auch hier den doppelten Polarisationswinkel messen zu können, ward der Apparat so gestellt, dafs die Drehungsaxe *d* vertical stand, somit, nachdem die Blechkapsel unter der drehbaren Glassäule weggenommen war, von beiden Seiten beobachtet werden konnte. Als Mittel aus mehreren Einstellungen ergab sich für die eine Platte:

$$p = 56° \ 38' \ 10''$$

und für die andere:

$$p = 56° \ 42' \ 45''$$

Das Mittel aus beiden stimmt sehr gut mit dem oben aus dem Brechungsverhältnifs abgeleiteten *Polarisationswinkel*:

$$p = 56° \ 40'.$$

Das Brechungsverhältnifs der Glasplatten läfst sich übrigens auch direct mittelst unseres Apparats bestimmen, indem derselbe sehr leicht in das neulich von Bernard construirte Refractometer (Pogg. Ann. Bd. 97) umzuwandeln ist; man braucht nämlich blofs die Glassäule *S* herauszunehmen, vor *N* ein Fernrohr mit Fadenkreuz und vor *K* eine feine Scale auf Glas aufzustellen und die zu untersuchenden Platten in den Rahmen der drehbaren Glassäule *D* zu bringen. Im Uebrigen verweise ich auf die citirte Abhandlung.

Digitized by Google

d. **Ueber die Fehler des Apparats und seine Leistungsfähigkeit.**

Für natürliches Licht hat man zur Bestimmung des Verhältnisses der Intensitäten die Formel:

$$J_1^2 = J^2 . F(\varphi).$$

$F(\varphi)$ wurde oben unter der Voraussetzung berechnet, dafs der Apparat vollkommen seiner Idee entspreche; da dieses nicht der Fall ist, so erheischen die Fehler eine Correction dieser Function. Wir unterscheiden die von der Construction herrührenden Fehler in constante und variable. Zu den ersteren gehören diejenigen, welche herrühren von mangelndem Parallelismus aus beiderlei Röhrenaxen JM und J_1M_1, dann von der ungenauen Einstellung der Spiegel S und S_1 auf den Polarisationswinkel, endlich von dem Umstand, dafs diese Spiegel nicht vollkommen senkrecht auf der Ebene der Fufsplatte stehen. Diese sich immerfort gleich bleibenden Fehler lassen sich, falls sie klein sind, in einen constanten Factor zusammenfassen, mit dem wir die Function $F(\varphi)$ zu multipliciren haben. Bei vorliegendem Apparat habe ich mich durch geeignete Messungen davon überzeugt, dafs diese Fehler wirklich unbedeutend sind. Diejenigen Fehler dagegen, welche von der unrichtigen Stellung der Glassäule D herstammen, variiren beim Drehen derselben, wir haben sie daher etwas näher ins Auge zu fassen. Wäre die Drehungsaxe zwar senkrecht zur Richtung JM, dagegen nicht parallel der Ebene der Platte, sondern gegen diese um einen Winkel v geneigt, so hätte diefs, da wir ja die Glasplatten stets parallel zur Drehungsaxe stellen können, blofs zur Folge, dafs die Einfallsebene jetzt nicht senkrecht zur Fufsplatte stände, sondern um den Winkel v von dieser Stellung abweichen würde. Hierbei machen wir allerdings die Voraussetzung, dafs die getheilte Kreisscheibe, an welcher der Einfallswinkel φ abgelesen wird, senkrecht stehe auf der Drehungsaxe, was bei der Construction in der That möglichst vollkommen zu erreichen ist. Diese Abweichung v bleibt nun aber bei einer Drehung der Glassäule D unverändert, und wir können deshalb auch ihren Einfluſs (falls v eine kleine

Digitized by Google

Gröfse) in den schon erwähnten constanten Factor hineinziehen. Nehmen wir dagegen an, die Drehungsaxe sey zwar parallel der Ebene der Platte, aber nicht senkrecht gegen die Richtung JM, so tritt eine vom Einfallswinkel abhängige Aenderung der Einfallsebene ein; zugleich ist der Einfallswinkel nicht mehr der auf der Kreisscheibe abgelesene, sondern dieser letztere bedarf einer Correction. Eine Zeichnung auf der Kugeloberfläche ergiebt sofort die Relation:

$$\cos\varphi = \cos\varphi' \cdot \cos u = \cos\varphi' \left(1 - 2\sin^2 \tfrac{u}{2}\right),$$

wo φ den wahren und φ' den abgelesenen Einfallswinkel, u die Abweichung der Drehungsaxe von der richtigen Stellung bezeichnet. Bei vorliegendem Apparat ist u, wie sich aus Reflexionsbeobachtungen ergab, ungefähr gleich 5 Minuten. Wir haben daher:

$$\cos\varphi = \cos\varphi' \,(1 - 0{,}00000106).$$

Da wir den Werth von $F(\varphi)$ blofs auf 3 Decimalen genau haben wollen, wie wir weiter unten sehen werden, und die Factoren von $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$ in unsern Formeln höchstens gleich 10 sind, so dürfen wir statt φ' überall schlechtweg φ setzen. Die Abweichung der Einfallsebene auf die Glassäule D von ihrer normalen Lage würde uns statt $F(\varphi)$ folgenden Ausdruck für das Verhältnifs der Intensitäten geben:

$$J_1^2 = J^2 \left\{ \frac{(a s^2 - b t^2)\sin^2\varphi - (a t^2 - b s^2)\cos^2\varphi \sin^2 u}{\sin^2\varphi + \cos^2\varphi \sin^2 u} \right\},$$

oder falls wir $\cos^2\varphi \sin^2 u$ neben $\sin^2\varphi$ vernachlässigen:

$$J_1^2 = J^2 [F(\varphi) - (a t^2 - b s^2)\,\mathrm{cotg}^2\varphi \sin^2 u].$$

Beobachtet werden Einfallswinkel von 60° bis 8° (näher an 0° ist die Einstellung zu unsicher). Für den ungünstigsten Fall nun, wo $\varphi = 8°$, erhält das letzte Glied ungefähr den Werth: 0,00024, den wir daher neben dem entsprechenden Werth von $F(\varphi)$: 2,11596 vernachlässigen dürfen. Der Fehler, den wir hiebei begehen, wird für gröfsere Einfallswinkel bedeutend kleiner, da $\mathrm{cotg}^2\varphi$ viel rascher abnimmt als der erste Factor zu.

Digitized by Google

Es bleibt jetzt blofs noch die Absorption des Lichts zu berücksichtigen und zwar sowohl diejenige in den Platten S und S_1 als in der drehbaren Glassäule D. Der Fehler, welcher von ersterer herrührt, ist zwar auch ein constanter, allein es mufs noch ermittelt werden, ob er als blofser Factor der Function $F(\varphi)$ auftrete oder in anderer Weise in dieselbe eingehe. Wir treffen die gewöhnliche Voraussetzung, dafs der Einflufs der Absorption auf die Intensität sich darstellen lasse durch eine Exponentialfunction des vom Lichtstrahl im absorbirenden Medium durchlaufenen Weges, nämlich durch:

$$a^x,$$

wo x dieser Weg und a der sogenannte *Absorptionscoëfficient* ist, d. h. der Coëfficient, welcher die Schwächung der Intensität angiebt, wenn der Strahl die Längeneinheit des absorbirenden Mediums durchlaufen hat. Eine strenge Berechnung der durch eine Schicht von Glasplatten durchgehenden und davon reflectirten Intensitäten mit Berücksichtigung der Absorption in vorstehender Weise führt zu höchst complicirten, nicht zu übersehenden Formeln. Setzt man dagegen:

$$a^x = (1+b)^x$$

entwickelt dieses Binom und vernachlässigt dabei die höhern Potenzen von bx, ebenso $r^4 bx$ (wo r die reflectirte Amplitude), so gelangt man zu folgenden Ausdrücken:

$$R_n^2 = L^2 \frac{2nr^2}{1+(2n-1)r^2}\left[1+\frac{n.xb}{(1-r^2)^{(2n-1)}\cdot(1+r^2)(1+3r^2)\ldots.[1+(2n-3)r^2]}\right]$$

$$D_n^2 = L^2 \frac{1-r^2}{1+(2n-1)r^2}[1+n.xb],$$

wo x den Weg des Lichts im Innern der einzelnen Glasplatte darstellt, also gegeben ist durch:

$$x = \frac{d}{\cos\varphi_1},$$

falls d die Dicke der Platte und φ_1 der zum variabeln Einfallswinkel φ gehörige Brechungswinkel. Es mufs übri-

Digitized by Google

gens noch ausdrücklich bemerkt werden, dafs obige Formeln nur eine schwache Annäherung gewähren und nur in solchen Fällen anwendbar sind, wo wir es mit sehr dünnen und durchsichtigen Platten in geringer Anzahl zu thun haben. Die Durchführung der Rechnung von Seite 241 und 242 mit vorstehenden Ausdrücken bringt offenbar in der Gleichung 1 blofs die Abänderung hervor, dafs die Function $F(\varphi)$ einen Factor von folgender Gestalt erhält:

$$A+B.nx.$$

Die Erfahrung zeigte indessen, dafs bei vorliegendem Apparat diese Form des Correctionscoëfficienten zur Darstellung der Beobachtungen nicht genügte, wohl aber, falls man noch ein Glied mit der zweiten Potenz der Variabeln n und x hinzunahm: $C(nx)^2$. A, B, C sind constante Gröfsen. Berücksichtigend diesen von der Absorption herstammenden Coëfficienten und den durch die übrigen Fehlerquellen bedingten constanten Factor erhalten wir schliefslich folgende Gleichung zur Bestimmung des wahren Verhältnisses der Intensitäten:

$$1'. \quad J^2 = J_1^2 F(\varphi)\left[\alpha+\beta\frac{n}{\cos\varphi_1}+\gamma\left(\frac{n}{\cos\varphi_1}\right)^2\right]$$

α, β, γ sind aus Beobachtungen abzuleitende Constanten. Diese Bestimmung geschah auf folgende Weise. Ein 4 Fufs ins Qnadrat haltender Rahmen wurde mit einem Bogen weifsen Papiers überspannt und dieser auf einem freien Platze vertical so aufgestellt, dafs die Papierwand senkrecht auf einer Verticalebene durch die Sonne stand. Das Photometer ward sodann zwischen der Sonne und der von ihr beleuchteten Wand in einer Entfernung von 20 bis 30' von letzterer gebracht und seine Sehaxe senkrecht gegen die Mitte der Papierwand gerichtet. Die Beobachtungen des Neutralisationswinkels erfolgten zu einer Zeit, wo die Sonne blofs 10 bis 20° über dem Horizont stand. Unter solchen Umständen durfte das von der Wand auf den Apparat einfallende dispergirte Licht als vollkommen natürliches und an jeder Stelle gleich starkes betrachtet werden. Da nun die Wege, welche das Licht von der Wand durch

Digitized by Google

die eine und andere Oeffnung des Apparats bis zum Auge zu durchlaufen hat, sich genau messen lassen, so können wir in diesem Falle das wirkliche Verhältnifs der Intensitäten angeben. Nennen wir dasselbe K, so liefert uns die Beobachtung des Neutralisationswinkels folgende Gleichung:

$$\alpha + \beta \frac{n}{\cos\varphi_1} + \gamma \left(\frac{n}{\cos\varphi_1}\right)^2 = \frac{K}{F(\varphi)}.$$

Die Anzahl n der Glasplatten in der drehbaren Säule D läfst sich beliebig vermehren oder vermindern; beobachtet man daher die verschiedenen Neutralisationswinkel, indem man $n = 10$, $= 9$, $= 8$ u. s. f. macht, so erhalten wir eine Reihe von Gleichungen, wie die vorstehende, in denen Alles aufser α, β und γ bekannt ist und aus welchen wir folglich diese Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate ermitteln können. Es könnte hier noch ein Zweifel darüber entstehen, ob die Werthe der so bestimmten Constanten auch dann gelten, falls, wie beim gewöhnlichen Gebrauch des Instruments, n constant bleibt und blofs φ variirt. Um diefs zu entscheiden, brachte man bei derselben Aufstellung wie vorhin einen Satz von zwei, drei und mehr Glasplatten einmal vor die eine, das andere Mal vor die andere Oeffnung des Apparats und zwar stets senkrecht zur Richtung JM. Die nach der Formel 1', mit den gefundenen Werthen von α, β, γ aus dem abgelesenen Neutralisationswinkeln berechneten Verhältnisse der Intensitäten mufsten offenbar je für die auf die beiderlei Oeffnungen einfallenden Lichtstärken dieselbe Schwächung ergeben, falls anders jene Constanten auch hier, wo blofs φ varirte, Gültigkeit haben sollten. Diefs war denn auch bei den gemachten Beobachtungen der Fall, somit dieser Zweifel beseitigt.

Eine ähnliche für das Polarimeter angestellte Betrachtung zeigte, dafs da der Einflufs der Absorption und der anderen Fehler ganz verschwindet, also unmittelbar unsere frühern Formeln gelten.

Was endlich die Beobachtungsfehler und die darauf sich stützende Leistungsfähigkeit des Apparats anbelangt,

Digitized by Google

so kommt es hiebei darauf an; inwiefern wir bei wiederholten Einstellungen der Glassäule D auf den Punkt, wo für unser Auge die Farben verschwinden, immer denselben abzulesenden Einfallswinkel φ erhalten. Aus dem so ermittelten Beobachtungsfehler läfst sich dann leicht die Genauigkeit für das berechnete Verhältnifs der Intensitäten ableiten. Denken wir uns nämlich die Werthe der Function $F(\varphi)$, welche dieses Verhältnifs angiebt, als Ordinaten einer Curve aufgetragen, deren Abscissen je die entsprechenden φ sind, so giebt uns der Differentialquotient von $F(\varphi)$ nach φ_1 multiplicirt mit $d\varphi_1$ das Stück, um welches sich die Ordinate der Tangente an einen Punkt φ der Curve beim Wachsen dieser Abscisse um $d\varphi$ ändert; da aber die Tangente für eine kleine Aenderung von φ noch mit der Curve als zusammenfallend anzusehen ist, so wird auch das obige Differenzial unmittelbar die Aenderung des Werthes der Function $F(\varphi)$ für eine kleine Variation $d\varphi$ des Einfallswinkels *i.e.* für den Beobachtungsfehler $d\varphi$ darstellen. Führen wir die angedeutete Differenziation nach φ und nach der davon abhängigen Variabeln φ_1 durch und drücken dann $d\varphi_1$ gemäfs der Relation:

$$\sin\varphi_1 = m \,.\, \sin\varphi$$

durch $d\varphi$ aus, so finden wir schliefslich:

$$\frac{d.F(\varphi)}{d\varphi} d\varphi = -d\varphi \frac{2\operatorname{tang}\varphi_1}{n.\sigma} \left\{ \frac{a}{\sigma} \left[\frac{2n\sigma^2}{1+(2n-1)\sigma^2} \right]^2 + \frac{b}{\tau.\cos^2(\varphi+\varphi_1)} \left[\frac{2n\tau^2}{1+(2n-1)\tau^2} \right]^2 \right\}$$

Bei vorliegendem Apparat, wo die Farben durch einen Kalkspath erzeugt wurden, war es mir nach einiger Uebung möglich, die Glassäule bei wiederholten Beobachtungen bis auf 6′ einzustellen, falls φ ungefähr $40°$ und $n = 8$ war. Setzen wir in vorstehender Formel $d\varphi = \text{arc } 6'$, so finden wir:

$$dF(\varphi) = -0{,}00532.$$

Eine einmalige Einstellung giebt uns folglich das Verhältnifs der Intensitäten bis auf $\frac{1}{200}$ genau. Es versteht sich wohl von selbst, dafs man, um von der fehlerhaften

Digitized by Google

Stellung des Index frei zu werden, immer den doppelten Einfallswinkel beobachtet. Bei allen nachfolgenden Bestimmungen gewann man den Einfallswinkel φ, mit welchem die Rechnung angestellt wurde, stets so, dafs man 8 Einstellungen, je zwei in einem Quadranten, machte. Zwei unter gleichen Umständen auf solche Weise erhaltene Einfallswinkel gaben für das Verhältnifs der Intensitäten stets Werthe, die blofs um Einheiten in der dritten Decimale von einander abwichen. — Die Beobachtung des Neutralisationswinkels mit gekreuzten Bergkrystallplatten scheint mir um so viel sicherer zu seyn, dafs ich zuversichtlich glaube, der Mittelwerth aus vier Einstellungen (je eine in einem Quadranten), würde das gesuchte Verhältnifs mit einer vollständigen Genauigkeit von 3 Decimalen liefern. — Bei dem obigen Beobachtungsfehler 6′ wurde ausdrücklich der Einfallswinkel angegeben, weil derselbe mit letzterm etwas variirt, bei Einfallswinkeln über 40° wird nämlich die Genauigkeit der Einstellung gröfser, bei solchen unter 40° nach und nach geringer; dieſs hat indessen auf die angeführte Sicherheit der Bestimmung des Intensitätsverhältnisses keinen Einfluſs, da sich dieser Erfahrung entsprechend unsere theoretische Function $F(\varphi)$ bei gröfsern Einfallswinkeln rascher ändert als bei kleinern. Setzen wir z. B. in obiger Formel $\varphi = 50°$ und $d\varphi$ wieder gleich arc 6′, so kommt:

$$dF(\varphi) = -0{,}00579$$

und falls wir $\varphi = 20°$ annehmen;

$$dF(\varphi) = -0{,}00193.$$

Streng genommen müfste eigentlich auch der Correctionscoëfficient in obiges Differenzial aufgenommen werden, da in ihm ebenfalls die Variable φ vorkömmt; er wurde weggelassen, weil er für solch kleine Aenderungen von φ als constant zu betrachten ist.

Ganz analog läfst sich endlich die Genauigkeit der mit dem Polarimeter erhaltenen Resultate bestimmen. Wir brauchen blofs den Factor von J^2, nachdem wir die betreffenden Gleichungen auf die Form:

Digitized by Google

$$P^2 = J^2 . f(\varphi)$$

gebracht haben, nach φ zu differenziren, um die Aenderung des Verhältnisses $\frac{P^2}{J^2}$ für eine kleine Variation $d\varphi$ des Einfallswinkels zu erfahren. Es ergab sich so, dafs die hier auftretenden Beobachtungsfehler ganz dieselbe Sicherheit der Resultate gewähren, wie beim Photometer.

e. **Bestimmung der Lichtabsorption durch das Wasser und des polarisirten Himmelslichts in einem Verticalkreise durch die Sonne.**

Für die erstere Bestimmung wählte man den Fall, wo natürliches Licht auf beide Oeffnungen des Apparats einfällt, also die Gleichung 1′ giebt:.

$$J^2 = J_1^2 . F(\varphi) . C.$$

Bei den letztern Bestimmungen mittelst des Polarimeters liefs man stets die Einfallsebene auf D mit der ursprünglichen Polarisationsebene zusammenfallen. Das Verhältnifs der Intensitäten berechnet sich dann nach Gleichung 4:

$$P^2 = J^2 . f(\varphi).$$

Da es nun viel zu mühsam wäre, bei gröfsern Beobachtungsreihen der Art die Werthe der Functionen $F(\varphi)$ und $f(\varphi)$ für jedes einzelne φ zu berechnen und wir zu dem auch diese Werthe gemäfs dem Vorigen blofs bis auf 3 Decimalen genau zu wissen brauchen, so suchte ich dieselbe auf eine einfachere Weise bis zu dieser Annäherung darzustellen. Nach einem mifslungenen Versuch, zu den von vier zu vier Graden berechneten Werthen dieser Functionen schnell zum Ziel führende Interpolationsformeln aufzufinden, kehrte ich dazu zurück, diese Werthe von zwei zu zwei Graden zu berechnen und dazwischen die Functionen als proportional mit φ ab- oder zunehmend zu betrachten. Dieses Verfahren giebt uns die Functionen bis auf Einheiten in der dritten Decimale genau, was ja für den vorliegenden Apparat ausreicht. Es möchte wohl nicht unpassend seyn, einen Theil dieser Tafeln hier mitzutheilen; wenn dieselben auch nur für den speciellen Apparat Gültigkeit haben, so können sie doch dazu dienen, allgemein

Digitized by Google

eine Anschauung über die Aenderung der Werthe der Functionen mit den Einfallswinkeln zu gewähren.

φ	$F(\varphi)$	$f(\varphi)$	
8°	2,11596	0,01136	
30	1,60281	0,20696	Anzahl der Platten in der drehbaren Glassäule: $n = 8$.
32	1,52287	0,24525	
34	1,43691	0,28924	
36	1,34498	0,33983	
38	1,24715	0,39801	
40	1,14356	0,46497	
42	1,03460	0,54194	
44	0,92074	0,63030	
46	0,80286	0,73132	
48	0,68220	0,84610	
50	0,56052	0,97524	
60	0,05023	1,74416	

Für die Coëfficienten α, β und γ, die in dem Correctionsfactor C auftreten, fand man nach der Seite 265 angeführten Methode folgende Zahlenwerthe:

$$\alpha = 1{,}07549.$$

$$\text{Log}\,\beta = 0{,}53659 - 3 \qquad \text{Log}\,\gamma = 0{,}12496 - 3,$$

wo aber β und γ negative Vorzeichen haben. Mittelst dieser Coëfficienten lassen sich die Beobachtungen, aus denen sie abgeleitet sind mit einer Genauigkeit von 3 Decimalen wieder berechnen.

Sollten die zu bestimmenden Verhältnisse über die obigen durch 8° und 60° definirten Gränzen hinausgehen, so schwäche man beim Photometer das stärkere Licht auf bekannte, bereits mittelst des Apparats bestimmte Weise (etwa durch eine Schicht Glasplatten, die man senkrecht zur Axe vor die betreffende Röhren-Oeffnung setzt) und beim Polarimeter vermehre man die Anzahl der Platten in der drehbaren Glassäule.

Die Ermittelung der Absorption des Wassers geschah nun auf folgende Weise. Von drei innen matt schwarzen, an den Enden durch Glasplatten senkrecht zur Axe verschlossenen Zinkröhren von ungefähr 2 Zoll Durchmesser und 4, 6 und 12 Zoll Länge wurden je zwei so vor die

Digitized by Google

beiden Oeffnungen R und R_1 des Apparats gebracht, dafs ihre Axe mit den Richtungen JM und J_1M_1 zusammenfielen. Die Glasplatten an den Enden der Röhren waren sämmtlich aus der gleichen Tafel geschnitten, also ihre Brechungsverhältnisse dieselben. Man liefs sodann natürliches Licht einfallen und beobachtete den Neutralisationswinkel einmal bei leeren Röhren, hierauf, nachdem dieselben durch seitliche Oeffnungen mit destillirtem, kurz vorher filtrirtem Wasser gefüllt waren. Heifsen wir die einfallenden Intensitäten J^2 und J_1^2, so giebt der Neutralisationswinkel für den ersten Fall die Relation:

$$K.J_1^2=\gamma.K.J^2.\alpha,$$

wo K der durch die Reflexion an den verschliefsenden Glasplatten bedingte Coëfficient (offenbar gleich bei beiden Röhren), und γ ein Factor herrührend von einem allfälligen Unterschied der beiden Röhren; α stellt das aus dem Neutralisationswinkel berechnete Verhältnifs der durch die Röhren durchgegangenen Intensitäten dar. Die zweite Beobachtung liefert folgende Gleichung:

$$K_1J_1^2.a^p=\gamma.K_1.J^2.a^q.\beta.$$

K_1 bezeichnet den Verlust an Intensität, den das Licht an der vorderen und hintern Glasplatte der vorgesetzten Röhren beim Uebergang aus Luft in Glas und aus Glas in Wasser und umgekehrt erfährt. Die Factoren a^p und a^q geben die Schwächung der betreffenden Lichtintensitäten beim Durchgang durch p und q Zoll Wasser an, falls a der Absorptionscoëfficient des Wassers nach unserer frühern Definition; β endlich ist wieder das aus dem Neutralisationswinkel berechnete Verhältnifs der Intensitäten. Aus diesen beiden Gleichungen erhalten wir für die gesuchte Gröfse:

$$a=\sqrt[p-q]{\frac{\beta}{\alpha}}$$

Die angestellten Beobachtungen ergaben auf solche Weise:

Digitized by Google

Combination der Röhren.	Absorptionscoëfficient a.
1 Zoll und 6 Zoll	0,9888
1 » » 12 »	0,9882
6 » » 12 »	0,9876

also im Mittel: $a = 0{,}9882$. Eine zweite analoge Beobachtungsreihe gab als Mittel: $a = 0{,}9885$. Der *Absorptionscoëfficient des Wassers bezogen auf* 1 *Pariser Zoll als Einheit des Weges* wäre hiernach:

$$a = 0{,}98835$$

und zwar genau bis zu und mit der dritten Decimale. Das hiebei angewandte Filterpapier war *mittelfeines*; für Wasser, das durch feinstes Papier filtrirt worden, ergab sich: $a = 0{,}9939$, und für grobes Filterpapier fiel der Absorptionscoëfficient herab auf: 0,9833.

Mittelst des Polarimeters wurde am 29. September vergangenen Jahres Nachmittags bei vollkommen reinem Himmel das theilweise polarisirte Himmelslicht in einem Verticalkreise durch die Sonne untersucht. Um hiebei die Einfallsebene des Lichts auf die Glassäule D stets mit der Verticalebene durch die Sonne zusammenfallend machen zu können, wurde der Apparat auf einem dergestalt eingerichteten Gestell befestigt, dafs die Grundplatte um eine horizontale und verticale Axe drehbar war. Die Beschaffenheit des Beobachtungsortes gestattete es leider nicht, die Sonne bis zu ihrem Untergange zu verfolgen, es war daher nicht möglich, ihr selbst sowie dem antisolaren Punkt sich auf mehr als 20 bis 30° zu nähern: anderseits machte die beschränkte Drehbarkeit des Apparats es unmöglich, die Himmelsstellen im Intervall von 50 bis 85° Distanz von der Sonne zu untersuchen. Folgendes sind die mit der Function $f(\varphi)$ aus den beobachteten Neutralisationswinkeln berechneten Verhältnisse der Intensität des natürlichen und polarisirten Lichts je an den betreffenden Stellen des Himmels *in einem Verticalkreise durch die Sonne*:

Digitized by Google

Entfernung von der Sonne nach Norden.	Verhältnifs: $\frac{P^2}{J^2}$
20°	0,0289
30	0,0946
40	0,1910
50	0,3791
...	.....
85	1,8186
90	1,9439
100	1,7516
110	1,2233
120	0,7076
130	0,3878
140	0,1866
150	0,0726.

Wie wir sehen erreicht das polarisirte Licht in der Gegend von 90° ein Maximum; da ist der polarisirte Antheil fast doppelt so grofs als das natürliche Licht. Der Veranschaulichung halber ist diesen Zahlen gemäfs die Curve (Fig. 8) verzeichnet und zwar die Entfernung von der Sonne als Abscissen, die Verhältnisse $\frac{P^2}{J^2}$ als Ordinaten, letztere verhundertfacht aufgetragen. Die punktirten Theile der Curve sollen deren muthmafslichen Verlauf für diejenigen Stellen andeuten, wo keine messenden Beobachtungen ausgeführt werden konnten. Von 150 bis 180° und von 20 bis 0° beruht die verzeichnete Curve auf qualitativen Beobachtungen von Brewster und Babinet, die ich selbst am Ostseestrand bei untergehender Sonne zu wiederholen Gelegenheit hatte. Die Sonne und der antisolare Punkt oder doch eine Stelle in seiner Nähe sind nämlich neutral, d. h. haben nur natürliches Licht; zudem werden aber beide noch von neutralen Kreisen umgeben, welche je nach dem Stande der Sonne 7 bis 15° von ihnen abstehen. Innerhalb dieser Kreise, gegen die Sonne (oder dem antisolaren Punkt) zu, ist das Himmelslicht senkrecht gegen eine Ebene durch die Sonne, die beobachtete Stelle

Digitized by Google

und das Auge des Beobachters polarisirt, während aufserhalb (zwischen den beiden neutralen Kreisen) die Polarisationsebene mit jener Ebene zusammenfällt. Das Maximum der Intensität des polarisirten Lichts innerhalb der neutralen Kreise schätzte ich, der Deutlichkeit der Farben nach, ungefähr gleich derjenigen aufserhalb in 20° Abstand von der Sonne. — Die obigen Daten erhalten übrigens erst dann ihre wahre Bedeutung, falls wir zugleich das Verhältnifs der Intensitäten des natürlichen Lichts an den verschiedenen Stellen des Verticalkreises unter sich, wo möglich auch ihr Verhältnifs zur Stärke des directen Sonnenlichts kennen würden. Durch zweckmäfsig vor den Oeffnungen R und R_1 angebrachte Spiegel werden sich aber diese Verhältnisse leicht mittelst des ins Photometer umgewandelten Instruments bestimmen lassen. In dieser Hinsicht habe ich indessen noch keine Beobachtung angestellt.

Meine weitern experimentellen Untersuchungen mittelst des Apparats sollen sich daher zunächst dem vorstehenden Punkt, dann auch der Lichtabsorption durch Salzlösungen zuwenden. Erstere werden ein um so gröfseres Interesse gewähren als den über die Vertheilung des Lichts am Himmel von Lambert (in seiner Photometrie) und in neuerer Zeit von Clausius (Crelle's Journal Bd. 34 und 36) aufgestellten Theorie bis jetzt eine experimentelle Bestätigung fehlt.

Digitized by Google

IV. *Ueber die Krystallformen einiger chemischen Verbindungen; von Dr. med. Wilh. Keferstein in Göttingen.*

Die folgenden Messungen sind sämmtlich mit dem Reflectionsgoniometer des Hrn. Prof. von Waltershausen ausgeführt, der mir freundlichst den Gebrauch desselben gestattete. — Im Allgemeinen wird man grofse Abweichungen unter den einzelnen Messungen finden, und, um doch einen Maafsstab für ihre Genauigkeit zu geben, ist bei jeder Substanz das Mittel der Fehler in den einzelnen Messungsreihen, d. h. das arithmetische Mittel der Abweichungen der einzelnen Ablesungen (gewöhnlich 5 bis 8) von ihrem Mittel, angegeben. — Nur die Messungsreihen, bei denen das Mittel der Fehler zu grofs war, sind verworfen. — Bei der Zusammenstellung der Messungsreihen sind nicht die Flächenwinkel, sondern die Winkel der Flächennormalen angegeben. Die Zeichen der Krystallflächen sind nach Naumann und Miller, die Buchstabenbezeichnung derselben nach Rammelsberg's Princip [1]) und die allgemeinen Bezeichnungen der Axen und Winkel nach Naumann's Lehrbuch der Krystallographie.

1. Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak.

$\ddot{U}\dot{C} + Am\dot{C}$ (Fig. 2, Taf. IV.)

An 16 verschiedenen meist 3 bis 4^{mm} langen Krystallen, die mir Hr. Dr. Kühne mitgetheilt hatte, sind folgende Winkel gemessen, bei denen das Mittel der Fehler zwischen 4′ und 7′ liegt.

1. $p:p'$	2. $p:c$	3. $r':p''$	4. $r:r'$
87° 46′	46° 1′	63° 20′	82° 33′
86 13	46 3	63 58	83 11
87° 0′	46 11	64 12	83 34
	46 13	64 39	84 1
	46 53	64 40	84 25
	46 58	64 44	83° 53′
	46° 23′	64° 16′	

1) S. dessen Handb. d. kryst. Chemie. 1855. S. 4.

Digitized by Google

5. $q:q'$	6. $q:c$	7. $p:q$	8. $q:r'$
79° 15′	49° 9′	57° 8′	57° 34′
80 32	49 15	57 35	57 49
79° 52′	50 12	58 13	57 50
	50 21	57° 39′	58 12
	50 33		57° 51′
	49° 54′		

9. $o:o'$	10. $o:r$	11. $p:o$	12. $o:q$
97° 0′	48° 4′	29° 21′	27° 54′
97 22	48 13	29 14	27 57
96 57	48 28	30 36	28 34
97° 6′	48 36	29° 44′	28° 8′
	48 47		
	49 18		
	48° 24′		

	Gemessen.	De la Provostaye[1]).	Berechnet.
$p:p' =$	* 92° 53′	95° 0′	
$r:r' =$	* 96 7	96 0	
$g:g' =$	* 99 58	100 50	
$r:p'' =$	*115 44	115° 15′—116° 30′	
$q:p =$	122 21	122 40	
$o:o =$	83 4		82° 4′
$o:p =$	150 16	150 0	
$o:q =$	151 52		

Aus den mit einem Stern bezeichneten Winkeln findet sich das Krystallsystem *monoklin* (zwei- und eingliedrig)

a :	b :	c	
0,8762	1	1,0380	$\gamma = 80° 41′$
0,8441	0,9633	1	

In der Grundpyramide P wird:

$X = 59° 48′$; $Y = 50° 43′$; $Z = 47° 7′$;
$X' = 55° 37′$; $Y' = 60° 24′$; $Z' = 55° 18′$;
$\mu = 42° 54′$; $\nu = 37° 26′$
$\mu' = 53° 12′$; $\nu' = 45° 38$
$\sigma = 46° 4′$; $\pi = 49° 29$

1) *Ann. de chim. et Phys. Ser. III T. V. p.* 49 bis 51. — Rammelsberg's Handb. der kryst. Chemie S. 252.

Digitized by Google

Die Krystalle boten im Wesentlichen alle dieselbe Combination dar, nämlich:

∞P	$(\infty P \infty)$	$P\infty$	$(P\infty)$	$+P\frac{1}{2}$
110	100	011	101	211
p	c	r	q	o

Sie waren immer nur an einem Ende vollständig ausgebildet, am anderen meistens mit einer $P\infty$ Fläche aufgewachsen gewesen.

Nach oP sind sie ziemlich vollkommen spaltbar, haben citrongelbe bis pomeranzgelbe Farbe, Glasglanz und muschligen Bruch. Härte etwa $= 3$.

2. Molybdänsaures Ammoniak

$\dot{\dot{\text{A}}}\text{m}\,\dot{\text{M}}\text{o}$ (Fig. 3 und 4 Taf. IV.)

Diese aus hiesiger Universitätssammlung erhaltenen Krystalle, die meistens 5 bis 10^{mm} lang waren, gaben an zehn Exemplaren folgende Winkel, bei denen das Mittel der Fehler höchstens 5′ ist.

1. $p:p'$	2. $p:a'$	3. $o:o'$	4. $o:c$	5. $o:a$
29° 43′	65° 40′	45° 55′	66° 29′	52° 48′
29 38	65 37	45 17	66 29	52 38
29 32	65 37	45 16	66 29	52 27
29 30	65 22	45 8	66 10	52° 37′
29 30	64 50	45° 24′	66 6	
29 16	64 34		66° 21′	
29 4	65° 17′			
29 2				
28 58				
28 52				
29° 18′				

6. $o:p$	7. $m:c$	8. $s:c$	9. $t:c$
63° 45′	78° 21′	55° 48′	79° 50′
63 50	76 35	55 21	79 22
63 45	77° 28′	55° 35′	79° 36′
63 36			
63° 43′			

Digitized by Google

	Gemessen.	Berechnet.
$p : p' =$	*150° 42′	151° 28′
$p : a' =$	*114 43	
$o : o' =$	*133 39	133 22
$o : a =$	*127 23	127 33
$o : p =$	*116 17	
$m : c =$	102 32	102 10
$s : c =$	124 25	124 2
$t : c =$	100 24	100 2

Krystallsystem *monoklin* (zwei- und eingliedrig).

a	: b	: c	
0,8116	1	1,7384	$\gamma = 64° 24'$
0,4678	0,5764	1	

In der Grundpyramide P wird:

$X = 74° 39'$	$Y = 38° 41'$	$Z = 32° 1'$
$X' = 66 41$	$Y' = 69 8$	$Z' = 52 27$
$\mu = 35° 57'$	$\nu = 28° 27'$	
$\mu' = 67 11$	$\nu' = 48 25$	
$\sigma = 60 3$	$\pi = 64 56$	

Beobachtete Gestalten

$0P$	$-P$	$-P2$	$(\frac{8}{3}P\infty)$	$(\frac{8}{7}P\infty)$	$\infty P2$	$(\infty P\infty)$
001	$1\bar{1}1$	$1\bar{2}2$	805	307	120	100
a	o	m	s	t	p	c

Bei einigen auch Spuren von $\infty P\infty$. 010.

Am häufigsten hatten die Flächen die Ausdehnung wie Fig. 4 es zeigt; bisweilen war auch die Fläche c die ausgedehnteste. Die Krystalle sind nach $(\infty P\infty)$. c höchst vollkommen spaltbar, unvollkommen auch nach $0P$ und $\infty P\infty$. Die $\infty P2$-Flächen sind parallel der Axe meist stark gestreift. Sie haben Glas- bis Diamantglanz und sind farblos oder weifs, röthlich, meergrün. Härte über 3.

3. Milchsaures Zinkoxyd.

$\dot{Zn}\,\bar{L} + 3aq.$ (Fig. 5.)

Von dieser so schwer gut krystallisirenden Verbindung erhielt ich von Hrn. Prof. Boedeker recht gute Krystalle.

Digitized by Google

An neun Exemplaren wurden folgende Winkel gemessen, bei denen das Mittel der Fehler höchstens 6′ war.

1. $p:p'''$	2. $p:p'$	3. $r:c'$	4. $p:r$
126° 49′	52° 8′	116° 58′	65° 16′
126 58		117 4	66 15
127 36		117° 1′	65° 46′
127° 8′			

5. $p:o$	6. $o:r$	7. $e:e'$	8. $o:c'$
34° 27′	33° 27′	51° etwa	45° etwa
35 1	34 9		
34° 44′	33° 48′		

$p:p''' = *\ 52°\ 40'$ $\quad p:o = 145°\ 16'$

$r:c' = *\ 62\ 52$ $\quad r:o = 146\ 12$

$p:r = *114\ 14$ $\quad o:o' = 129$ etwa

$o:c' = 125$ etwa

Krystallsystem *rhombisch* (zweigliedrig).

a	:	b	:	c
0,5125		1,0113		1

Beobachtete Gestalten:

$\infty\bar{P}2$	.	$\bar{P}\infty$	.	$\infty\bar{P}\infty$	.	mPn	.	mPn'
120		011		010				
p		r		e		o		m

Die Pyramide o liefs sich nicht bestimmen; die näherungsweise gemessenen Winkel entsprechen keinen einfachen Ableitungszahlen. Aufserdem kam noch eine andere Pyramide m vor, die mit o gleiche Hauptaxe und gröfsere Makrodiagonale zu haben schien. Bei keinem Krystall fand sich die r entsprechende zweite Domafläche r' und nur selten und dann auch immer sehr klein waren die hinteren Pyramidenflächen o'', o''' ausgebildet, so dafs der Habitus der Krystalle ganz monoklin ist. Die mikroskopischen Krystalle erscheinen jedoch deutlich mit rechtwinkligen Axen.

Die Krystalle sind etwa 10^{mm} lang, farblos, haben Glas- bis Fettglanz und Härte etwas über 3, zeigen keine deutliche Spaltbarkeit und haben muschligen Bruch. Die

Digitized by Google

$\infty \bar{P} \infty$- und $\infty \bar{P} 2$-Flächen sind der Axe parallel immer sehr stark gestreift.

Sowohl C. Schmidt [1]) als Schabus [2]) haben mikroskopische Messungen dieser Krystalle bekannt gemacht; beide stimmen mit meinen Messungen nicht überein [3]), die jedoch über das Krystallsystem auch nicht entscheiden, da die Axenlängen tetragonal sind, während der Habitus nicht für dieses System spricht.

4. Ammonium-Iridium-Sesquichlorür.

$Ir^2 Cl^3 + 3\dot{N}\dot{H}^4 Cl + 3HO$. (Fig. 6.)

Diese sowohl als die folgenden Substanzen 5 und 6, die mir aus hiesiger Universitätssammlung mitgetheilt sind, sind von Prof. Claus [4]) in Dorpat dargestellt. An fünf dieser etwa 3 bis 5^{mm} langen Krystalle sind folgende Winkel gemessen, bei denen das Mittel der Fehler höchstens 3′ ist.

1. $q:q'$	2. $b:q$	3. $p:p'$	4. $p:p'''$	5. $p:b$
52° 29′	63° 29′	82° 1′	97° 29′	48° 44′
52 42	63 42	82 22	97 33	48 55
52 26	63° 35′	82° 11′	97° 31′	48 42
52 30				48 51
52° 32′				48° 48′

6. $p:c$	7. $p:l$	8. $b:l$	9. $l:l'$
41° 19′	18° 49′	30° 17′	60° 23′
41 24	18 30	30 24	60 24
40 58	18 27	30 6	60° 23′
41° 10′	18 42	30 0	
	18° 37′	30° 0′	

1) Entwurf einer allgemeinen Untersuchungsmethode der Säfte und Excrete. Mitau und Leipzig 1846. S. 78 bis 80.

2) Bestimmung der Krystallgestalten. Wien 1855. S. 51.

3) Schmidt fand $r:r' = 124°$ und $p:p' = 134° 10'$, was sich von meinen Messungen sehr weit nicht entfernt.

4) Dessen Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat 1854. S. 75.

Digitized by Google

	Beobachtet.	Berechnet.
$q : q' =$	127° 19′	
$p : p' =$	* 97 39	
$l : l' =$	*119 29	119° 30′

Krystallsystem *rhombisch* (zweigliedrig).

a	:	b	:	c
0,4953		1		0,8749
0,5661		1,1430		1

Beobachtete Gestalten:

∞P	$\infty \bar{P} \frac{3}{2}$	$\infty \bar{P} \infty$	$\infty \breve{P} \infty$	$\breve{P} \infty$
110	230	010	100	101
p	l	c	b	q

Die Krystalle sind dunkel-cochenillroth und durchscheinend, haben lauchgrünen Strich, muschligen Bruch, keine ausgesprochene Spaltbarkeit. Sie haben Glas- bis Metallglanz, Härte = 2 und sind spröde.

5. Ammonium-Rhodium-Sesquichlorür.

$R^2Cl^3 + 3NH^4Cl + 3HO$ [1]).

An vier dieser bis 8^{mm} langen schlecht spiegelnden Krystalle sind folgende Winkel gemessen, mit einem Mittel der Fehler von höchstens 8′.

1. $p : p'$	2. $q : q'$	
87° 19′	52° 21′	$p : p' =$ *98° 30′
81 40	52 34	$q : q' =$ *127 34
81° 30′	52 24	
	52° 26′	

a	b	c
0,4924	1	0,8617
0,5716	1,1606	1

Beobachtete Gestalten;

∞P	$\infty \bar{P} \infty$	$\infty \breve{P} \infty$	$\breve{P} \infty$
110	010	100	101
p	c	b	q

Diese Verbindung ist also isomorph mit der vorhergehenden, mit der sie auch nach Claus in allen möglichen Verhältnissen zusammenkrystallisirt.

1) Claus a. a. O. S. 71.

Digitized by Google

Die Krystalle sind von braunrother Farbe, haben hell cochenillrothen Strich, Glasglanz, Härte = 1,5, muschligen Bruch und sind nach oP etwas spaltbar. Die ∞Pflächen sind parallel der Axe stark gestreift.

6. $R^2 5 \dot{N}H^3 Cl^3$ [1]) (Fig. 7, Taf. IV),

Von diesen kaum 0,5mm langen rhombischen Krystallen konnten nur an einem die folgenden Winkel beobachtet werden, deren Mittel der Fehler bei $p:p'$ 5′ bei $q:q'$ aber 20′ beträgt.

1. $p:p'$	2. $p:p'''$	3. $q:q'$
64° 55′	115° 13′	61° 30′

	a	b	c
$p:p' =$ *115° 9′	0,5949	1	0,6354
$q:q =$ *118° 30′	0,9362	1,5730	1

Beobachtete Gestalten:

∞P	.	$\breve{P}\infty$
110		101
p		q

Die Krystalle sind von citrongelber Farbe und haben Glasglanz.

7. Cyanbariumpalladium (Fig. 8).

An vier dieser mir aus hiesiger Universitätssammlung mitgetheilten bis 15mm langen Krystallen, sind folgende Winkel mit einem Mittel der Fehler von 4′ beobachtet.

1. $q:q'$	2. $p:p'$	3. $p''':q$		
50° 8′	79° 30′	83° 49′	$q : q' =$	*129° 27′
50 9	79 23	83 45	$p : p' =$	*100 0
51 22	80 11	83 46	$p''' : q =$	* 96 23
50° 33′	80 53	83 1		
	80° 0′	83° 37′		

Damit wird das Krystallsystem *monoklin* (zwei- und eingliedrig), und

a	b	c	
0,4857	0,8534	1	$\gamma =$ 76° 22′
0,5625	1	1,1583	

1) Claus a. a. O. S. 84 u. 86.

Digitized by Google

In der Grundpyramide P wird:

$X = 69° 35'$	$Y = 53° 33'$	$Z = 32° 32'$
$X' = 65 \ 17$	$Y' = 73 \ 10$	$Z' = 39 \ 47$

und

$\mu = 50° 36'$	$\nu = 25° 46'$	$\pi = 54° 6'$
$\mu' = 71 \ 25$	$\nu' = 32 \ 13$	$\sigma = 49 \ 11$

Beobachtete Gestalten:

∞P	$\infty P\infty$	$(\infty P\infty)$	$(P\infty)$
110	010	100	101
p	b	c	q

Die Krystalle sind farblos, haben Glasglanz und muschligen Bruch und sind nach oP unvollkommen spaltbar.

8. Jodtellurmethyl. (Fig. 9.)

Diese aus hiesiger Universitäts-Sammlung erhaltenen etwa 1 bis 2^{mm} langen Krystalle gaben an zwei schön spiegelnden Exemplaren folgende Abmessungen mit einem Mittel der Fehler von höchstens 3'.

1. $o:o'$	2. $o:c$	3. $b:o$	4. $b':o$
92° 58'	43° 22'	56° 43'	123° 7'
	44 25	56 31	123 1
	43° 53'	56 10	123 32
		56° 44'	123 46
			123° 6'

5. $c:m$	6. $b:m$	7. $m:m$	8. $b:a$
18° 9'	45° 19'	56° 37'	78° 43'
18 12	46 21	55 42	78 57
17 34	45° 49'	56° 10'	79 21
17° 59'			79 27
			79° 7'

	Beobachtet.	Berechnet.
$o:o'$	= * 87° 24'	86° 44'
$m:m'$	= *123 38	124 12
$b:o$	= *123 11	122 55
$b:a$	= *100 53	
$b:m$	= 134 11	134 23

Damit wird das System *monoklin* (zwei und eingliedrig)

Digitized by Google

a	:	b	:	c
1		0,9234		0,5773
1,0830		1		0,6252
1,7320		1,6000		1

In der Grundpyramide P wird:

$\mu = 37° 41'$ $\nu = 41° 26'$

$\mu' = 47 \ 41$ $\nu' = 53 \ 12$

$\pi = 30 \ 0$ $\sigma = 32 \ 1$

$X = 43° 22'$ $Y = 57° \ 5'$ $Z = 59° \ 1'$

$X' = 37 \ 59$ $Y' = 65° \ 31$ $Z' = 68 \ 22$

Beobachtete Gestalten:

$+P$	$-P$	$+P2$	oP	$\infty P\infty$	$(\infty P\infty)$
111	$\bar{1}11$	122	001	100	100
o		m	a	b	c

Die Pyramide $-P$ war immer äufserst klein. Die Krystalle haben kirschrothe Farbe und Orange-Strich. Sie haben Diamantglanz und splittrigen Bruch.

9. Cyanürsäurehydrat. (Fig. 10).

Diese *monoklinen* höchstens 1,5^{mm} grofsen, farblosen, glasglänzenden Krystalle waren von Hrn. Dr. Goefsmann dargestellt. Sie gaben an acht Exemplaren folgende Winkel mit einem Mittel der Fehler von höchstens 3'.

1. $a:p$	2. $p:p'''$		Schabus findet
79° 30'	76° 45'	$a:p = 99° \ 55'$	100° 2'
79 42	77 42	$p:p''' = 102 \ 47$	103 12
79 50	77° 13'	$\gamma = 73 \ 52$	73 48
80 0			
80 13	Beobachtete Gestalten		
80 16	∞P . oP		
80 20	110 001		
80 23	p a		
80 24			
80° 5'			

Unter einer sehr grofsen Anzahl Krystalle habe ich keine anderen Combinationen finden können. Meine Messungen waren schon früher angestellt, als mir die von

Digitized by Google

Schabus [1]) bekannt wurden, die eine vollständige Bestimmung der Krystalle zulassen und mit den meinigen auch recht gut übereinstimmen.

10. Hippursäure (Fig. 11, 12, 13).

Die mir von Hrn. Hallwachs mitgetheilten Krystalle dieser krystallographisch sonst so bekannten Verbindung [2]) scheinen mir deshalb von Interesse, weil die sonst noch nicht beschriebene Grundpyramide P 111 daran in bedeutender Ausdehnung vorkommt. Die Krystalle waren 2 bis 4^{mm} lang und 1 bis 2^{mm} breit, sie waren hohl wie Fig. 13 oder wie Fig. 12 gestaltet und an 3 Exemplaren wurden folgende Winkel beobachtet, deren Mittel der Fehler 5′ ist.

1. $p' : q'$	2. $q' : o'$	3. $p' : o'$
64° 57′	37° 52′	36° 35′
65 25		37 29
65 11		36 15
		37 18
		37° 54′

	Gemessen.	Nach Rammelsberg.
$p' : q'$	= 114° 49′	114° 49′
$p' : o'$	= 143 6	143 16
$q' : o'$	= 142 8	

Andere etwa 1^{mm} grofse Krystalle stellten die Combination Fig. 11 dar.

Beobachtete Gestalten:

∞P	$\breve{P}\infty$	$\breve{P}\infty$	P
110	011	101	111
p	r	q	o

11. Alloxansäure (Fig. 14).

Hr. Dr. Kühne, von dem ich diese Krystalle erhalten habe, theilt mir über dieselben Folgendes mit. »Diese Alloxansäure wurde durch Zersetzung des alloxansauren Baryts mit Schwefelsäure dargestellt. Die Krystalle schei-

1) Bestimmung der Krystallgestalten. Wien 1855, S. 142.
2) Rammelsbergs Handb. d. kryst. Chemie, S. 354.

Digitized by Google

den sich schon während des Erkaltens der concentrirten Lösung aus; die davon abgegossene Mutterlauge lieferte beim Abdunsten über Schwefelsäure, aber erst innerhalb einiger Tage, jene sonst beschriebene strahlig krystallinische saure Masse von Alloxansäure.«

An elf dieser etwa 5 bis 8^{mm} langen Krystalle sind folgende Winkel beobachtet, mit einem Mittel der Fehler von 5′.

1. $p:p'$	2. $p:a$	3. $p':a$	4. $a:c$	5. $q:c$
33° 15′	83° 39′	79° 17′	96° 16′	60° 0′
32 56	82 26	79 30	95 57	50 20
34 29	82 48	79 30	95 46	50 38
33° 33′	82 54	78 48	96 42	60° 20′
	82 56	79° 16′	96° 10′	
	82° 57′			

6. $q:a$	7. $p:c$	8. $q':a$	9. $q:c'$	10. $q:q'$
35° 56′	68° 59′	31° 36′	52° 17′	67° 32′
35 46	69 16	31 42	52 10	67 16
35 4	69° 8′	31° 44′	52° 14′	67° 24′
35° 35′				

11. $q:p$	12. $o':a$	13. $o':p''$
71° 8′	32° 3′	65° 1′
	32 21	65 36
	32 21	64 48
	32 31	64 0
	32° 19′	64° 63′

$p:p'$	= *146° 27′	$q':b'$	= 127° 46′
$p:b$	= *110 52	$q':a$	= 148 16
$p:a$	= * 97 3	$q:g'$	= 112 36
$p':a$	= *100 44	$q:p$	= 108 52
$a:b$	= * 83 50	$o':a$	= 147 41
$q:b$	= *119 40	$o':p''$	= 115 7
$q:a$	= *144 25		

Damit wird das Krystallsystem *triklin* (ein- und eingliedrig) und

Digitized by Google

a	: b	: c		
2,234	3,316	1	$A = 94°\ 30'$;	$\alpha = 95°\ 30'$
0,674	1	0,302	$B = 98\ 10$;	$\beta = 98°\ 40$
			$C = 83\ 50$;	$\gamma = 83\ 5$

Beobachtete Gestalten:

$\infty\,{}_1^1P_1^1$	$\infty P\infty$	$0P$	${}_1^1\breve{P}_1^1\infty$	P_1
110	100	001	101	111
p	b	a	q	o

aufserdem ist noch eine nicht näher zu bestimmende Pyramide mPn beobachtet.

Die Krystalle sind weifs bis farblos, nach $0P$ vollkommen spaltbar, hart etwa = 2, und haben Glas- bis Seidenglanz.

12. Alloxan, wasserfreies (Fig. 15).

Die etwa 6^{mm} grofsen Krystalle hatte ich aus hiesiger Universitätssammlung erhalten; an fünf derselben sind folgende Winkel mit einem Mittel der Fehler von 3' beobachtet.

1. $a:b'$	2. $a:c$	3. $c:b'$	4. $a:q$
61° 29'	64° 21'	57° 2'	76° 2'
61 33	63 20	56 54	77 26
61 47	63° 50'	56 49	76 32
60 58		56 58	76 52
61 19		56° 56'	76° 43'
61° 25'			

5. $p':a$	6. $p:c$	7. $p:b$
87° 39'	54° 17'	67° 52'
89 8	54 8	
88° 24'	53 33	
	54° 0'	

Berechnet.

$a:b' = *118°\ 35'$		
$a:c = *116\ 10$		
$c:b' = *123\ 4$		
$a:q = *103\ 17$		
$p':a = *\ 91\ 36$		
$p:c = *126\ 0$		125° 30'
$p:b = *112\ 8$		111 35

Digitized by Google

Damit wird das Krystallsystem *triklin* (ein und einaxig) und

a	:	b	:	c						
1,5870		1,1655		1	$A =$	56°	56′;	$\alpha =$	64°	52′
1,3515		1		0,8580	$B =$	116	10,	$\beta =$	104	10
					$C =$	61	25;	$\gamma =$	71	36

Beobachtete Gestalten:

$0P$	$\infty\breve{P}\infty$	$\infty\breve{P}\infty$	∞P_1^1	$,P^{\breve{1}}\infty$
001	010	100	110	101
a	c	b	p	q

Die Krystalle sind nach $0P$ höchst vollkommen spaltbar und sehr oft sind die übrigen Flächen parallel ihrem Durchschnitt mit $0P$ gestreift. Sehr oft sieht man blofse Abschnitte dieser Krystalle parallel $0P$. Sie haben auf diesen Spaltungsflächen ausgezeichneten Perlmutterglanz, sonst Glasglanz. Sie haben Lilla-Farbe, Härte = 2, und färben die Haut leicht schmutzig zinnoberroth, wobei sie ihr zugleich einen niedrigen metallischen Geruch ertheilen.

13. Glycin (Glycocholl). (Fig. 16)

Von Hrn. Prof. Boedeker erhielt ich kurzsäulenförmige, schwach gelbliche, durchsichtige, aus Hippursäure dargestellte Glycinkrystalle, an denen an neun Exemplaren folgende Winkel mit einem Mittel der Fehler von 7′ beobachtet sind.

1. $o'':o'''$	2. $c:o''$	3. $l:l'''$	4. $p:p'''$
45° 40′	66° 30′	133° 23′	103° 11′
45 41	66 46		102 35
45° 40′	66 43		102° 53′
	66 18		
	66° 34′		

5. $k:k'''$	6. $l:e$	7. $p:k$
141° 17′	66° 53′	20° 26′
144 44	68 30	20 44
139 43	66° 42′	20° 35′
141° 53′		

Digitized by Google

		Schabus[1]).
$o'' : o''' = 133°\ 44'$		$134°\ 15'$
$p : p' = 102\ \ 53$		$103\ \ 52$
$l : l' = 133\ \ 23$		$137\ \ 0$ [2])
$k : k' = 142\ \ 58$		

Das Krystallsystem ist *monoklin* (zwei- und eingliedrig), ich konnte die Axen aber nicht weiter bestimmen, da die Flächen a und oo' mit so grofsen Rauhigkeiten bedeckt waren, dafs man an eine Messung nicht denken konnte und mir Schabus (a. a. O.) Annahme $o''o''' = (P\infty)$ bei der Ausbildungsweise meiner Krystalle nicht passend scheint.

Beobachtete Gestalten:

$\pm P$	$0P$	$(\infty P\infty)$	∞P	$\infty P2$	$\infty P\frac{2}{5}$
111	001	100	110	120	250
o	a	c	p	l	k

Die Krystalle sind 2 bis 4^{mm} lang, nach $(\infty P\infty)$ ausgezeichnet spaltbar, hart etwas über 2 und sind meistens mit einer sehr ausgedehnten $-P$-Fläche aufgewachsen.

Von Hrn. Dr. Goefsmann erhielt ich aus Hippursäure dargestellte Glycinkrystalle, die die Combination von Schabus a. a. O. Fig. 152 darstellten und auch denselben Habitus hatten. Sie bestanden aus $-P.(\infty P\infty).\infty P.\ \infty P2$ und die Winkel $o'' : o'''$ und $p : p'$ entsprechen völlig den von mir bei Boedeker's Krystallen gemessenen. Die $-P$-Flächen waren parallel der klinodiagonalen Polkante, die Prismenflächen parallel der Axe gestreift und aufser der ausgezeichneten Spaltbarkeit $(\infty P\infty)$ schienen hier auch nach $0P$ etwas spaltbar.

14. Allantoin[3]) (Fig. 17).

An neun dieser mir von Hrn. Dr. Wicke mitgetheilten Krystallen sind folgende Winkel mit einem Mittel der Fehler von höchstens 4' beobachtet.

1) Bestimmung der Krystallgestalten. 1855, S. 181.
2) Kopp, Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 60, S. 32, findet 132° 30'.
3) Aus Harnsäure dargestellt.

Digitized by Google

1. $a:b$	2. $b:a'$	3. $a:r'$
87° 12′	92° 24′	43° 0′
86 27	93 22	43 37
86 47	92 56	43 39
86 25	92 27	43 45
86 43	93 3	44 7
86 52	92° 52′	43 44
86 41		43° 39′
86° 44′		

4. $b:r$	5. $p:p'''$	6. $a:p$
49° 7′	65° 27′	88° 11′
49 19	55 43	88 56
49 33	65 28	88° 33′
49 41	65 25	
48 56	65 33	
49° 19′	65 27	
	65° 30′	

		nach Dauber[1]).
$a:b$	= * 93° 1′	93° 18′
$a:r'$	= *136 21	135 50
$b:r$	= *130 41	130 52
$p:p'''$	= 114 30	114 33
$a:p$	= 91 27	91 38 berechnet.
		97 47 nach Dauber berechnet.

Damit wird das Krystallsystem *monoklin* (zwei- und eingliedrig) und

a	: b	: c	
0,9103	1	0,6423	$\gamma = 86° 59'$
1,4171	1,5570	1	

In der Grundpyramide P wird:

$x = 44° 26'$	$y = 60° 56'$	$z = 58° 4'$
$x' = 42 56$	$y' = 63 39$	$z' = 60 29$
$\mu = 46 3$	$\nu = 40 56$	$\pi = 35 15$
$\mu' = 49 20$	$\nu' = 43 40$	$\sigma = 32 43$

Die Krystalle sind 5 bis 6^{mm} lang, haben schwach gelbliche Farbe und Glas- bis Diamantglanz.

1) Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. 71, S. 68; Rammelsberg's Handb. d. kryst. Chem., S. 388.

Digitized by Google

Die beobachteten Gestalten sind:

$0P$	$\infty P\infty$	∞P	$P\infty$
001	010	110	011
a	*b*	*p*	*r*

15. Rhodallin.

$C^6H^6N^2S^2$ (Fig. 18).

Die Krystalle, die ich aus hiesiger Universitätssammlung erhalten hatte, sind etwa 1^{mm} lang und an fünf derselben sind folgende Winkel mit einem Mittel der Fehler von höchstens 8′ beobachtet.

1. $o:o''$	2. $o:o'''$	3. $o:o'$	4. $p:o$
96° 19′	84° 44′	38° 11′	41° 35′
95 21			41 1
94 35			39 43
94 35			40° 46′
95° 12′			

5. $p:p'$	6. $l:l'''$	7. $k:k'''$	8. $k:l$
52° 15′	114° 34′	44° 14′	35° 2′
54 0	114 52	44 40	35 18
53° 8′	115 10	43 44	35 53
	114 52′	44° 13′	35 33
			35 13
			34 59
			35° 20

		Berechnet.
$o:o''$	= *84° 48′	
$o:o'''$	= 95 16	96° 10′
$o:o'$	= 141 49	141 4
$p:o$	= *138 22	138 5
$p:p'$	= *126 52	127 40
$l:l''$	= *65 8	66 22
$k:k'''$	= *135 47	135 40
$l:k$	= 144 40	144 41

Damit wird das Krystallsystem *rhombisch* (zweigliedrig) und

Digitized by Google

a	*b*	*c*
0,4959	1	0,4910
1,0100	2,0370	1

In der Grundpyramide *P* wird:

$x = 96°\ 10'$, $y = 141°\ 4'$, $z = 96°\ 10'$

Beobachtete Gestalten:

P	∞P	$\infty \breve{P}\frac{4}{3}$	$\infty \breve{P}5$
111	110	430	510
o	*p*	*l*	*k*

Meistens waren nur zwei gegenüberliegende *P*-Flächen *o*.*o*" ausgebildet, so dafs dieselben einen dammartigen Anblick boten.

Die Krystalle sind farblos bis weifs, hart = 1,5, haben Glasglanz, feinkörnigen bis muschligen Bruch und ertheilen der Haut einen sehr andauernd knoblauchartigen Geruch.

16. Codein. (Fig. 19.)

An drei etwa 5^{mm} langen von Hrn. Dr. Goefsmann erhaltenen Krystallen, die aus wässriger Lösung krystallisirt waren, sind folgende Winkel beobachtet, deren Fehler-Mittel höchstens 5' ist.

1. $p:p'$	2. $p:p'''$	3. $q:q'$	4. $s:s'$	5. $q:s$
87° 47'	92° 9'	79° 52'	45° 6'	16° 9'
87 34	91 41	79 5	45 4	16 37
87° 40'	91° 55'	78° 58'	45° 5'	17 0
				16 43
				16° 40'

	Berechnet.	Miller[1]).	Kopp[2]).
$p:p = *92°\ 8'$		92° 20'	92° 30'
$q:q' = *101\ 2$	100° 40'	100 46	101 30
$s:s' = *134\ 39$	134 58	135 2	
$q:s = 163\ 20$	162 51	162 52	

Damit wird das Krystallsystem *rhombisch* (zweigliedrig) und

1) Miller's Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 77, S. 381.

2) Kopp, Einleit. in d. Krystallogr., 1849 S. 266. — Rammelsberg's Handb. d. kryst. Chemie, S. 382.

Digitized by Google

a	*b*	*c*
0,8295	1	0,9634
0,8610	1,0379	1

Beobachtete Gestalten:

∞P	$\breve{P}\infty$	$\frac{1}{2}\breve{P}\infty$
110	101	102
p	*g*	*s*

Die Flächen *q* sind meist sehr ungleich ausgedehnt.

Die Krystalle sind farblos glasglänzend und nach $0P$ ziemlich vollkommen spaltbar.

17. Amygdalin, wasserhaltiges. (Fig. 20.)

An sechs Krystallen aus hiesiger Universitätssammlung sind folgende Winkel mit einem Mittel der Fehler von höchstens 5′ gemessen.

1. $p:p'$	1. $p:b$	3. $q:b$
52° 37′	62° 51′	83° 38′
52 41	63 51	83 54
53 43	63° 21′	83 49
53° 0′		83° 47′

$$p:p' = 126° 51'$$
$$b:q = 96 13$$

Das Krystallsystem ist *rhombisch* (zweigliedrig), $c:b = 0{,}5:1$, das Doma *q* ist aber zu flach um als ein Hauptdoma angesehen zu werden, auch ist es in der Ebene des brachydiagonalen Hauptschnitts mit der Concavität nach der Brachydiagonale bedeutend gebogen.

Beobachtete Gestalten:

∞P	$\frac{1}{m}P\infty$	$m'\breve{P}\infty$	$m''P$	$m'''Pn$	$\infty\breve{P}\infty$
110					100
p	*q*				*b*

Die anderen Flächen als *b*, *p* und *q* konnten wegen ihrer starken Gebogenheit nicht beobachtet werden.

Die Krystalle sind nach $\infty\breve{P}\infty$ höchst ausgezeichnet spaltbar, nach $0P$ unvollkommen. Sie sind farblos und

Digitized by Google

haben auf den $\infty \breve{P} \infty$-Flächen Perlmutter- sonst Glasglanz. Sie sind milde, hart = 1, etwa 10^{mm} lang, und mit den $\infty \breve{P} \infty$-Flächen meistens zu Bündeln verwachsen.

18. Kreatin. (Fig. 21.)

An fünf etwa 4^{mm} langen Krystallen aus hiesiger Universitätssammlung sind folgende Winkel mit einem Mittel der Fehler von 3′ beobachtet.

1. $p:p'''$	2. $p:b$	3. $a:b$	4. $a:p'''$
47° 42′	65° 59′	70° 16′	97° 41′
47 38	65 59	70 24	97 54
47 24	65 54	71 8	97 50
47 9	65 50	71 54	98 2
47 8	65 49	69 43	97° 51′
46 48	65 14	70 41′	
47° 18′	65° 49′		

5. $a:o$	6. $o:p$	7. $o:b$
61° 3′	18° 49′	62° 12′
61 11	19 8	61 51
61 18	19 51	62° 1′
61 22	20 28	
61° 17′	20 29	
	20 45	
	20 46	
	20° 2′	

	Gemessen.	Berechnet.	Heintz[1]).	Kreatinin[2]).
$p:p'$	= *132° 10′		133° 10′	
$a:b$	= *109 19		108 55	110° 36′
$a:p'''$	= 82 9	82° 17′	83 36	
$a:o$	= *118 43	118 27		
$o:p$	= 159 58	159 16		
$o:b$	= *117 59	118 34		

Damit wird das Krystallsystem *monoklin* (zwei- und eingliedrig) und

1) Poggend. Ann. d. Chem. u. Phys. Bd. 73, S. 595 bis 601, 1848, und Rammelsberg's Handb. d. kryst. Chem., S. 388.

2) Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62, S. 300.

Digitized by Google

a	b	c	
1,0072	1	0,4185	$\gamma = 70° 41'$ [1]).
2,4050	2,3894	1	

In der Grundpyramide P wird:

$x = 35° 48'$	$y = 61° 26'$	$z = 61° 33'$
$x' = 27 5$	$y' = 74 37$	$z' = 74 22$
$\mu = 35 11$	$\nu = 35 29$	$\sigma = 22 43$
$\mu' = 54° 22$	$\nu' = 54 56$	$\pi = 22 34$

Beobachtete Gestalten:

$0P$	$\infty P\infty$	∞P	$+P$
001	010	110	111
a	b	p	o

Die Krystalle sind wasserklar und haben schönen Glasglanz. Sie sind nach $0P$ höchst vollkommen spaltbar und haben muschligen Bruch. Die Härte ist nicht ganz = 2. Heintz Messungen des Kreatins sind mit Ausnahme eines Krystalls, dessen Winkel oben angeführt sind, unter dem Mikroskop angestellt; sie gaben für γ 70° 20′ ± 40′. Heintz vermuthet aus Kopp's Messungen am Kreatinin (a. a. O.) eine Isomorphie mit demselben, in dem weiteren Sinne, dafs beim Kreatinin die Klinodiagonale die Hälfte von der beim Kreatin wäre. Meine Messungen stimmen mit dieser Hypothese nicht überein, leider stand mir aber kein Kreatinin zu Gebote, um daran vergleichende Messungen anzustellen.

19. Kaliumplatinsulfocyanid.

$K\text{Cy}S^3 + Pl(\text{Cy}S^2)^2$

Die Verbindung wurde von Hrn. H. Schultz durch Auflösung von Platinsalmiak in einer concentrirten heifsen Rhodankaliumlösung beim Erkalten derselben erhalten. — Dieselbe bildet carminrothe fast diamantglänzende sechsseitige dünne Blättchen, die sich bei etwas gröfserer Dicke als Abschnitte eines *regulären* Octaëders parallel einer Fläche zu erkennen geben. Meistens sind die Kanten O, 111, von ∞O, 011 abgestumpft. An drei Krystallen sind fol-

1) Aus $p : p'$ und $a : p'''$ berechnet ist $\gamma = 70° 19'$.

Digitized by Google

gende Winkel mit einem Mittel der Fehler von 2',5 gemessen.

$O : O$[1]	$O : \infty O$[2]
72° 31'	34° 49'
71 50	34 49
71 34	34 47
70 25	33 24
69 38	34° 27'
69 36	
68 11	
71 43	
70° 47'	

$O : O$	= 109° 13'	109° 28'
$O : \infty O$	= 145 33	144 44.

Göttingen, im Juli 1856.

V. *Ueber einige Flächen am Quarz; von Websky, Bergmeister.*

Seit mehreren Jahren verfolge ich in meinen Mufsestunden einige seltene Flächen des Quarzes, deren bis Anfang dieses Jahres nirgends gedacht ist; im Begriff, meine Beobachtungen mitzutheilen, finde ich in dem zweiten Hefte von dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie etc. von Leonhard und Bronn 1856, S. 146 den Auszug des Hrn. Prof. Naumann aus dem *Mémoire sur la crystallisation etc. du Quartz par Descloizeaux* und darin bereits einen Theil der von mir beobachteten Flächen angegeben; nichts destoweniger glaube ich einiges Interesse zu finden, wenn ich gleichzeitig meine weiteren Beobachtungen hier mittheile.

1) z. B. $\bar{1}11 : \bar{1}1\bar{1}$.

2) z. B. $\bar{1}11 : \bar{1}10$.

Digitized by Google

Es sind diefs Abmessungen von Flächen, welche eine geneigte Abstumpfung der Endkanten des Hexagondodecaëders bilden und in den Theil der Endkantenzone zwischen den Werthen $(a:a:\infty a:c)$ und $(2a:a:2a:c)$ fallen; sie haben daher den allgemeinen Ausdruck $\left(\frac{m+n}{m}a:a:\frac{m+n}{n}a:c\right)$, welcher in den der gewöhnlichen Trapezoëder übergeht, wenn man die Axe c entsprechend verlängert, nämlich $\frac{m+n}{n}$ mal vervielfacht, wodurch die Formel in $\left(\frac{n}{m}a:\frac{n}{m+n}a:a:c\right)$ übergeht. Man kann daher die hier behandelten Flächen im Gegensatz zu den gewöhnlichen spitzeren »stumpfe Trapezoëder« nennen.

Von diesen Flächen führt Descloizeaux drei unter der Bezeichnung β, γ und H auf; die Flächen γ und H habe ich gleichfalls gefunden, glaube aber aus meinen Abmessungen noch acht andere Werthe ableiten zu können, im Ganzen also zehn; indessen mag der Nachweis mancher noch Zweifel unterliegen können, weshalb ich sie sämmtlich durch den Buchstaben d und zwar als d_1, d_2, d_3 etc. bis d_{10} vorläufig zu bezeichnen vorschlage.

Bestimmter treten allerdings diese Flächen nur an wenigen Localitäten auf; die von mir gemessenen Vorkommen stammen von schlesischen Fundorten Prieborn, Järischau und Striegau; ferner von einer Localität aus der Gegend der Grimsel, aus Nordamerika aus einem unbekannten Fundorte her. Es sind theils glänzende, theils rauhe Flächen; die ersteren sind fast immer etwas gerundet und nicht selten zu zweien und dreien, — durch Abrundung der parallelen Combinationskanten in einander übergehend; ihre Bestimmung wurde dadurch bewerkstelligt, dafs der Krystall nach den benachbarten Flächen R und r auf dem Centrirapparat eines Reflexionsgoniometers unter Benutzung eines Fernrohrs eingestellt, die Bestimmung der Abweichung der abstumpfenden Fläche zu den anliegenden des Hexagondodecaëders aber mit freiem Auge ausgeführt wurde;

Digitized by Google

in diesem Umstande sowohl, als in der überhaupt nicht sehr günstigen Beschaffenheit dieser Flächen liegt die erhebliche Differenz der gefundenen Werthe zu den berechneten, weshalb ich erstere ausführlich in der unten ausgeführten Tabelle angebe.

Die gefundene Abweichung der Nebenwinkel der Neigung zu *R* und *r* wurde dem halben Endkantenwinkel des Hexagondodecaëders zugefügt und zur Ableitung des Formelausdruckes das Tangentenverhältnifs zwischen diesem und der erhaltenen Winkelsumme benutzt.

Die rauhen Flächen lassen sich bei einiger Ausdehnung oft recht gut mit dem Anlegegoniometer bestimmen, markiren sich auch häufig scharf gegen die glänzenden Rhomboëderflächen. Am häufigsten ist das Vorkommen stumpfer Trapezoëderflächen an Krystallen, welche sich bei näherer Untersuchung als Bruchstücke gröfserer Individuen herausstellen, auf den Bruchflächen selbst, wenn nämlich diese durch eine weitere Fortbildung des Krystalls auf seiner Lagerstätte wiederum in das Verhältnifs zur Krystallform eingetreten sind; aufser von Prieborn und Järischau fand ich solche stumpfe Trapezoëder an den verzerrten Quarz-Krystallen von grünlicher Farbe aus dem Granit des Riesengebirges, an Quarz vom St. Gotthard mit feinen Rutilnadeln, an verzerrten Quarzen von Zinnwald. — Auffallend ist das gleichzeitige Auftreten der Trapezflächen mit Flächen, welche annähernd rechtwinklig gegen die Axe *c* stehen, mit rauhen Zäpfchen besetzt sind und vermuthen lassen, dafs es dem Krystall bei seiner Ausbildung an Raum gefehlt habe; es sind sogenannte Druckflächen; um diese liegt oft nur ein schmaler Kranz von Hexagondodecaëderflächen, aber mit sehr zahlreichen stumpfen Trapezoëderflächen combinirt, wie mehrere Beispiele beschrieben werden sollen.

Mehrere Fundorte in den Alpen, das Vorkommen von Järischau, von Prieborn liefern Krystalle, auf denen einzelne Endflächen mit dreieckigen, den End- und Seitenkanten parallel begränzte Hervorragungen bedeckt sind,

Digitized by Google

welche zwar in ihrer Hauptausdehnung in die Lage der Hexagondodecaëderfläche fallen, an den Gränzen aber Flächen zeigen, welche gegen die benachbarten Endflächen der sechsseitigen Pyramide geneigt sind, also offenbar zu den hier behandelten gehören; die den Endkanten entsprechenden Gränzen dieser Dreiecke haben oft eine sphäroïdische Form, welche auf die Existenz von stumpfen Trapezoëdern aus der Endkantenzone von stumpferen und spitzeren Rhomboëdern hindeutet. Auch scheint die feine Nath, welche die rauhen Flächentheile bei den ineinandergeschobenen Zwillingen bildet, ein ähnliches Verhältnifs zum Grunde zu haben.

Endlich steht mit dem Auftreten der stumpfen Trapezoëder noch eine eigenthümliche Zeichnung der Fläche des Hexagondodecaëders in Verbindung, welche sich gewöhnlich nur als eine Bedeckung mit unförmlich dreiseitigen Wulsten bemerklich macht, an einigen Vorkommen aber, in eine einzige äufserst flache dreieckige Pyramide übergeht, deren Kanten annähernd nach den Winkeln der Hexagondodecaëderfläche gerichtet sind, und diese in drei Theile von einer merklichen bis 10 Minuten steigenden Divergenz theilen; diese drei sehr stumpfen Kanten will ich zum Unterschiede anderer Kanten kurzweg Linien nennen. Sehr deutlich tritt diese Erscheinung an den Quarzen von Herkimer County, New-York, auf, weswegen ich hier in Fig. 22 eine naturgetreue Darstellung in etwa einfacher Gröfse gebe. Von einem Punkte der Hexagondodecaëderfläche gehen hier drei Linien aus, von denen zwei nach den Ecken an den Seitenkanten, ungefähr den Ebenwinkel halbirend gerichtet sind, während die dritte fast parallel einer Endkante verläuft. Wenn der Ausgangspunkt hart am Rande steht, so erscheint blofs eine Linie, welche die Endfläche in zwei Theile theilt; es ist zu vermuthen, dafs Krystalle, die diese Eigenthümlichkeit im Allgemeinen zeigen, wenn der Ausgangspunkt gerade in einer Ecke liegt, eine ganz glatte Endfläche zeigen können, welche jedoch um jene Abweichung geneigt zur wahren

Digitized by Google

Hexagondodecaëderfläche liegt. An den Krystallen des berührten unbekannten Fundortes gab oft das hellere Bild bei dem Abmessen des Endkantenwinkels zwischen *R* und *r* Werthe bis zu 134° 5′, während das mattere, d. h. von einer weniger ausgedehnten Fläche herrührende, genau 133° 44′ oder nahe so viel lieferte. An den Quarzen von Herkimer County konnte man auch ferner beobachten, dafs nur drei Kanten des einen Endes immer die Richtung von je zwei benachbarten Linien bestimmten, und zwar gerade die, an deren innerem Ende die Rhombenfläche auftrat. Im Einklange mit ähnlichen Erscheinungen an anderen Mineralien, mufs man eine Relation zwischen der dreifachen Eintheilung der Hexagondodecaëderfläche des Quarzes zu den stumpfen Trapezoëdern annehmen, so zwar, dafs diese von demjenigen Theil repräsentirt werden, welcher an der normgebenden Endkante anliegt, während der an der Seitenkante liegende Theil ein Aequivalent der spitzeren Rhomboëder und der dritte Theil die wahre Hexagondodecaëderfläche bildet. Dieser Umstand wird benutzt werden, um das Gesetz der Gruppirung der stumpfen Trapezoëderflächen zu beleuchten. — Ich gehe nun zu den einzelnen Beobachtungen über.

1. Quarz von der Grimsel.

Im Jahre 1848 fand ich zu Guttannen in der Schweiz unter einer Auswahl monströser Quarze, welche in Nestern haarförmigen Strahlsteins (Byssolith) lose eingewachsen vorkommen, einen ausgezeichneten Krystall, der vermöge einer an dem Fundort ungewöhnlichen Ausbildung eine genauere Untersuchung gestattete. Er ist 3″ lang, $2\frac{1}{2}$″ breit, und möglichst genau in Fig. 23 abgebildet. Die Färbung ist etwas ins Grünliche geneigt, in Folge eines geringen Einschlusses von Strahlstein-Nadeln.

An dem oberen Ende treten sehr ausgezeichnet glatt und glänzend die Flächen des Hauptrhomboëders *R* auf; zwischen ihnen, bedeutend kleiner und mit den eben beschriebenen dreieckigen Erhebungen bedeckt, die Flächen

Digitized by Google

des Gegenrhomboëders r; die Spitze ist durch eine matte unregelmäfsige Druckfläche abgestumpft, welche bis auf die ausgedehnteste der drei Flächen von r herabreicht; zwischen den beiden anderen Flächen von r und jener Druckfläche erscheinen die Flächen des Rhomboëders $\frac{1}{2}r$, und zwar an der einen Stelle in der Länge von 18‴ aus der Breite von 1‴, allerdings ganz rauh mit stachligen Zapfen bedeckt, aber scharf und geradlinig begränzt. Die Säulenflächen sind zunächst dem oberen Ende gleichfalls glänzend, schwach horizontal gestreift, und stellenweis voll feiner tiefer horizontaler Einschnitte; an der einen Ecke ist eine Spur einer Rhombenfläche zu entdecken.

Das untere Ende geht in ein System runder conischer Zapfen aus, welche eine rauhe Oberfläche haben, jedoch nach gewissen Richtungen hin schimmern; aufserdem sind namentlich in diesem untern Theil tiefe Löcher, in denen noch Spuren des asbestartigen Strahlsteins, und einige bräunlich grüne Krystalle von Pistazit stecken; die Wandungen dieser Löcher sind mit ähnlichen Zapfen ausgekleidet, wie sie die unteren Theile des Krystalles, so wie überhaupt die Krystalle des Fundortes gewöhnlich zeigen; stellenweis enden diese Zapfen mit einer fast rechtwinklig auf die Axe c stehenden Fläche, welche man für eine gerade Endfläche halten kann.

Einige der conischen Zapfen, in welche der Krystall ausgeht, lassen eine genauere Untersuchung zu; man kann deutlich erkennen, dafs sie von sechs rundlichen Flächen begränzt werden, von denen drei Kanten stumpfer, drei Kanten schärfer sind, und zwar liegen die schärferen Kanten in Ebenen durch die Axe a, durch die Mittellinie von R am unteren und r am oberen Ende, die stumpferen Kanten hingegen in anderen Verticalschnitten durch die Mitte von r am unteren Ende und R am oberen Ende.

Als ich Gelegenheit hatte, diesen Krystall Hrn. Prof. G. Rose bei seiner Anwesenheit in Kupferberg in Schlesien zu zeigen, bemerkte derselbe auch an dem oberen Ende des Krystalls zwischen den Flächen R und r feine

Digitized by Google

aber doch stark glänzende Abstumpfungen; man erkennt deutlich, dafs diese Flächen eine stumpfere Kante mit einander über der Fläche r bilden, dafs ferner die kleinen dreieckigen Hervorragungen auf dieser von Flächen begränzt werden, welche in die Lage jener feinen Abstumpfungen fallen. Hiernach ist die Anordnung dieser conform mit der der matten, die conischen Zapfen zusammensetzenden, und zwar bilden die sechs oberen mit den sechs unteren ein Scalenoëder; ich werde bitten vorerst über diese Abnormität in der Gruppirung hinwegzusehen, und lediglich die Neigungsverhältnisse der einzelnen Flächen ins Auge zu fassen. An einem der unteren Zapfen wurde die Neigung der schärferen Kante mit 136° gegen die Säulenfläche g gemessen, was, die Lage in der Endkantenzone vorausgesetzt, einem Ausdrucke $d = (\frac{3}{2}a : a : 3a : c)$ entspricht. Eine ideelle Darstellung des Krystalls ist in Fig. 24 gegeben.

2. Quarz von Järischau bei Striegau in Schlesien.

Der untersuchte Krystall ist in Fig. 25 in dreifacher Gröfse gezeichnet; er ist an dem einen Ende verbrochen, an der Spitze und an der Seite etwas berieben, was auf der dortigen Lagerstätte öfter der Fall ist, ohne an den übrigen Theilen dem Glanze und der Schärfe der Kanten wesentlich Eintrag zu thun; ein zweiter angewachsener paralleler Krystall zeigt die am Eingange erwähnte dreiseitige Pyramide auf einer Hexagondodecaëderfläche und gleichzeitig ihren Zusammenhang mit der stumpfen Trapezoëderfläche d^2; diese erscheint an dem Hauptkrystall an der Endkante einer der Endflächen glänzend und ziemlich ausgedehnt; weniger scharf aber noch deutlich tritt sie ferner dreimal treppenartig in der links benachbarten Endfläche und zwar in beiden Fällen mit einer Neigung 13° 20′ gegen die Hexagondodecaëderfläche auf, einem Ausdruck $d^2 = (\frac{1}{7}^0 a : a : \frac{1}{3}^0 a : c)$ entsprechend; aufserdem konnte man von zwei schmalen durch Abrundung in die Hauptfläche übergehenden Nebenflächen herrührend, die Winkel 14° 50′

Digitized by Google

und 4° 20′ beobachten, welche auf die Ausdrücke $d_1 = (\frac{3}{2}a : a : 3a : c)$ und $d_9 = (\frac{1}{9}^0 a : a : 10a : c)$ führen. Die letzt bezeichnete Abmessung erscheint auch in der treppenartigen Fläche auf der rechts benachbarten Hexagondodecaëderfläche; dem Anschein nach ist es eine Zwillingsgränze, von Rhombenflächen ist keine Spur zu entdecken.

3. Quarz von Herkimer County. New-York.

An den am Eingange beschriebenen Krystallen dieses Fundortes wurde eine stumpfe Trapezoëderfläche mit 7° 28′ Abweichung, für welche ein Ausdruck $d_7 = (\frac{6}{5}a : a : 6a : c)$ angenommen wurde.

4. Quarz von Prieborn bei Strehlen in Schlesien.

Diese Localität ist eine der reichsten, was das Vorkommen der stumpfen Trapezoëder anbelangt, doch sind die Krystalle meist zu grofs, um sie mit einem Wollaston'schen Goniometer bestimmen zu können, was mir nur mit zwei Exemplaren gelang; die Resultate sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. — Constant liegen die Trapezoëderflächen bei den Krystallen dieses Fundortes an denjenigen Endkanten, welche an ihrem inneren Ende die Rhombenfläche haben; an dem einen der gemessenen Krystalle Nr. 2 wurden zwei Flächen verschiedener Neigung an zwei verschiedenen Kanten bestimmt; neben der einen lag aber auf der anderen Seite der Endkante eine dritte aber rauhe stumpfe Trapezoëderfläche. An zwei anderen Krystallen wurde deutlich an beiden Endkanten *einer* Hexagondodecaëderfläche eine scalenoëdrische Anordnung beobachtet, wie bei der Fläche *r* an dem Quarz von der Grimsel.

5. Quarz von Striegau.

Die untersuchten Krystalle stammen nicht aus den Drusen im Granit, wo dunkel gefärbte Quarze auftreten, welche Hr. Prof. Rose in seiner Abhandlung S. 38 beschreibt, sondern aus einem Quarzgange, wie der von Järischau, am Eingange zum Granitbruch am Mühlberge; der als Nr. 1

Digitized by Google

untersuchte Krystall ist eine unbedeutende Säule durch zwei grofse Druckflächen in den Endigungen begränzt, welche nur einen schmalen Kranz Endflächen an den beiden Enden zeigen; aber fast jede derselben ist mit einer Fläche aus der Art der stumpfen Trapezoëder verbunden. Die Mehrzahl derselben ist rauh, einige aber glänzend, und zwar wurden zwei an einer Endkante rechts und links liegend gemessen, welche an ihrem inneren Ende eine Rhombenfläche zeigte. Es hatte die steilere eine Abweichung gegen die Endfläche von 11°,35′, zu einem Ausdruck $d_8 = (\frac{4}{3}a:a:4a:c)$ führend, und bildete eine Combinationskante mit der Rhombenfläche *s nicht* parallel der Streifung; die stumpfere hingegen auf der anderen Seite der Endkante gab 3°,0′ Abweichung zu dem Ausdruck $d_{10} = (\frac{14}{13}a:a:14a:c)$ führend, und bildete mit *s* eine Combinationskante parallel der Streifung. An dem entgegengesetzten Ende der entsprechenden Säulenkante kann man allenfalls Spuren einer zweiten Rhombenfläche mit zwei ebenso anliegenden stumpfen Trapezflächen erkennen.

Sehr merkwürdig ist eine an zwei anderen kleinen Krystallen von Striegau (oder Järischau?) beobachtete Erscheinung, von denen der eine, hier Nr. 2 bezeichnet, in Fig. 26 in etwa sechsfacher Gröfse abgebildet ist. Es ist ein anscheinend einfacher Krystall, an dem die Flächen *R* und *r* deutlich zu unterscheiden sind; an seiner Seite befindet sich ein Einschnitt, welcher von zwei Flächen φ und *d* gebildet wird; φ ist eine rauhe Fläche ohne alle Beziehung zur Krystallform, jedoch so gestreift, dafs man annehmen kann, in diesem Einschnitt habe eine Quarzsäule gesessen, welche in der Fläche φ ihre Streifung abgedruckt habe; der Winkel, den φ mit *d* macht, ist ein wenig gröfser als 120°, so dafs also die Fläche *d* nicht an dem zweiten Krystall angelegen hat, sondern etwas abstand und glänzend, wenn auch ein wenig warzig ausgebildet ist, der Krystall wurde genau nach den Flächen *R* und *r* an der Kante *T* centrirt, und das Spiegelbild von *d* bei einer Drehung von 15° 10′ gegen das von *r* gefunden, genau in der Endkan-

Digitized by Google

tenzone fallend, so dafs der Fläche d das Zeichen $d_1 = (\frac{3}{5}a : a : 3a : c)$ zukommt. Die Lage ist so, dafs der Zonenkante T eine Rhombenfläche, die an anderen Ecken ausgebildet ist, zukommen mufste. An dem anderen Krystall hat die fremde Quarzsäule fast rechtwinklig gegen die Axe c gesessen, und hier erscheint die obere Fläche gleichfalls rauh als Druckfläche, die untere zeigt aber zwei stumpfe Trapezoëder von anscheinend nicht gleicher Neigung, neben einander an einem Endkantenschnitt gruppirt, und zwar auch an einer Stelle, wo dem übrigen Theil des Krystalls nach zu urtheilen eine Rhombenfläche auftreten könnte.

6. Quarz von einem unbekannten Fundort.

In der Sammlung des verstorbenen Prinzen Christian von Anhalt-Köthen-Plefs, welche in den Besitz des Kgl. Bergmeister Prinz Schönaich übergegangen ist, befanden sich eine ansehnliche Parthie erbsengrofser Quarze ohne Angaben des Fundortes; ihrem Habitus nach, so wie nach den hie und da bemerkbaren Einschlüssen stammen sie aus sedimentären Schichten, es sind kurze an beiden Enden ausgewachsene Krystalle, oft verzerrt und muschlig verzogen, die kurzen Säulen sehr glatt, die Endflächen abwechselnd glänzend und etwas matter, ein rothes Licht reflectirend, auch gewölbt und drei scharf begränzte Reflexbilder zeigend; sehr zierlich, aber selten treten regelmäfsig Rhombenflächen auf, aufserdem etwas gerundet an den abwechselnden Kanten die Rhomboëder $\frac{7}{2}r$, $\frac{5}{3}r$ und $11r$; von spitzen Trapezoëderflächen ist keine Spur vorhanden, wohl aber ein grofser Reichthum an stumpfen; an 15 Krystallen konnten 19 Flächen gemessen und auf 9 Werthe zurückgeführt werden; das Nähere ergiebt die Tabelle; minder reich erschien der Gewinn, der in Betreff der Gruppirung derselben gezogen wurde, da gleichzeitig nicht eine einzige Rhombenfläche beobachtet werden konnte.

Ich gebe jetzt die tabellarische Zusammenstellung aller Beobachtungen.

Digitized by Google

Zeichen nach Descloizeaux.	Zeichen.	Fundort und Nummer des beobachteten Krystalls.	Gefundene Abweichung von R oder r.	Hieraus berechnetes Tangenten-Verhältnifs.	Angenommenes Tangenten-Verhältnifs.	Berechnete Abweichung	Formel.	Combinationskantenwinkel mit R oder r
γ	d_1	Striegau No. 2	15° 10′	1 : 3,053	1 : 3	15° 2′	$(\frac{3}{2}a : a : 3a : c)$	164° 58′
		Grimsel	—	—				
		Prieborn	14 55	1 : 2,959				
		Järischau	14 50	1 : 2,928				
	d_2	Prieborn No. 2	13 30	1 : 2,517	1 : $\frac{5}{2}$	13 2	$(\frac{10}{7}a : a : \frac{10}{3}a : c)$	166 34
		unbekannt No. 12	13 27	1 : 2,504				
		Järischau	13 20	1 : 2,473				
	d_3	unbekannt No. 4	11 50	1 : 2,138	1 : 2	11 4	$(\frac{4}{3}a : a : 4a : c)$	168 56
		Striegau No. 1	11 35	1 : 2,090				
		unbekannt No. 12	11 34	1 : 2,089				
		do. No. 1	10 51	1 : 1,962				
		do. No. 2	10 42	1 : 1,937				
		Prieborn No. 2	10 35	1 : 1,914				
	d_4	unbekannt No. 1	9 28	1 : 1,757	1 : $\frac{7}{4}$	9 25	$(\frac{14}{11}a : a : \frac{14}{3}a : c)$	170 35
		do. No. 13	9 16	1 : 1,731				
	d_5	do. No. 5	8 55	1 : 1,686	1 : $\frac{5}{3}$	8 45	$(\frac{5}{4}a : a : 5a : c)$	171 15

Digitized by Google

	d_6	unbekannt No. 9	8° 3′	1 : 1,585	1 : $\frac{6}{5}$	8° 11′	$(\frac{16}{13}a : a : \frac{16}{3}a : c)$	171° 49′
	d_7	do. No. 8	7 28	1 : 1,523	1 : $\frac{3}{2}$	7 15	$(\frac{6}{5}a : a : 6a : c)$	172 45[1])
		Herkimer County	7 28	1 : 1,523				
		Prieborn No. 1	7 25	1 : 1,518				
		unbekannt No. 6	7 20	1 : 1,510				
		do. No. 14	7 16	1 : 1,503				
		do. No. 10	7 15	1 : 1,500				
	d_8	do. No. 3	5 45	1 : 1,365	1 : $\frac{4}{3}$	5 22	$(\frac{8}{7}a : a : 8a : c)$	174 38
	d_9	Järischau	4 20	1 : 1,284	1 : $\frac{6}{4}$	4 17	$(\frac{10}{8}a : a : 10a : c)$	175 34
		unbekannt No. 6	4 17	1 : 1,250				
		do. No. 15	4 15	1 : 1,249				
	d_{10}	do. No. 10	3 2	1 : 1,167	1 : $\frac{7}{6}$	3 1″	$(\frac{14}{13}a : a : 14a : c)$	176 59
		do. No. 7	3	1 : 1,163				
		Striegau No. 1	3	1 : 1,163				
		unbekannt	2 50	1 : 1,155				

1) In dem Auszuge des Hrn. Naumann ist der Winkel zwischen H und R mit 172° 19′ angegeben, was wohl auf einem Irrthum oder Druckfehler beruht.

Digitized by Google

Betrachtet man die Zonenverhältnisse ohne Rücksicht auf die Gruppirung des Auftretens lediglich nach den Axenschnitten, so tritt ganz besonders das Verhältnifs der stumpfen Trapezoëderflächen zu den spitzen hervor, mit denen dieselben horizontale Zonen bilden; es giebt

$d_1 = (\frac{3}{2}a : a : 3a : c)$ bei 3facher Verlängerung der Axe c $(\frac{1}{2}a : \frac{1}{3}a : a : c) = o$

$d_2 = (\frac{10}{7}a : a : \frac{10}{3}a : c)$ bei $\frac{10}{3}$facher $(\frac{3}{7}a : \frac{3}{10}a : a : c) = w$

$d_3 = (\frac{4}{3}a : a : 4a : c)$ bei 4facher $(\frac{1}{3}a : \frac{1}{4}a : a : c) = u$

$d_5 = (\frac{5}{4}a : a : 5a : c)$ bei 5facher $(\frac{1}{4}a : \frac{1}{5}a : a : c) = y$

$d_7 = (\frac{6}{5}a : a : 6a : c)$ bei 6facher $(\frac{1}{5}a : \frac{1}{6}a : a : c) = x.$

Die den stumpfen Trapezoëdern d_4, d_6, d_8, d_9, d_{10} zugehörenden spitzen Trapezoëder, deren Ausdrücke leicht zu entwickeln sind, hat man noch nicht beobachtet, es liegt aber in ihrer Form Nichts, was gegen die Möglichkeit ihrer Existenz spräche.

Von den ditrigonalen (symmetrisch-sechsseitigen) Prismen nach G. Rose und Descloizeaux fallen in horizontale Zonen mit stumpfen Trapezoëdern

$k_4 = (\frac{1}{2}a : \frac{1}{3}a : a : \infty c)$ mit $d_1 = (\frac{3}{2}a : a : 3a : c)$

$k_2 = (\frac{1}{3}a : \frac{1}{4}a : a : \infty c)$ mit $d_3 = (\frac{4}{3}a : a : 4a : c)$

$k_1 = (\frac{1}{4}a : \frac{1}{5}a : a : \infty c)$ mit $d_5 = (\frac{5}{4}a : a : 5a : c)$

$k = (\frac{1}{5}a : \frac{1}{6}a : a : \infty c)$ mit $d_7 = (\frac{6}{5}a : a : 6a : c).$

Aus dem Erwähnten geht hervor, dafs ein grofser Theil der hier aufgeführten stumpfen Trapezoëder in enger geometrischer Beziehung zu anderweitig bekannt gewordenen Formen des Quarzes steht; für diejenigen stumpfen Trapezoëder, wo dieser Zusammenhang nicht nachgewiesen werden kann, besitzen die vorstehenden Abmessungen eine gröfsere Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen, als bei den ersteren es der Fall ist.

Schliefslich ist noch die gegenseitige Gruppirung der Flächen zu betrachten; vermuthen wird man müssen, dafs auch die stumpfen Trapezoëder dem Gesetz der spitzen folgen, also immer nur 6 Flächen von den geometrisch möglichen 24 auftreten, und immer nur 3 der 6 Endkanten-Zonen entwickelt sind. Jedenfalls zerfallen die stumpfen

Digitized by Google

Trapezoëderflächen in zwei Reihen, von denen die einen nur auf der einen Seite der Zonen, die andern auf der anderen auftreten, und zwar abwechselnd, je nachdem es rechts oder links gedrehte Krystalle sind.

Die Theilung der genannten Formen hinsichtlich dieser Eigenschaft in positive und negative, so zwar, dafs die positiven mit der Rhombenfläche Combinationskanten, *nicht* parallel mit der Streifung, negative dagegen parallel mit der Streifung verlaufende Combinationskanten bilden, ist mir nicht ganz gelungen, doch ist d_1 am Krystall No. 2 von Striegau und am Krystall No. 2 von Prieborn; d_3 am Krystall No. 1 von Striegau entschieden positiv; nach der Beobachtung am Krystall No. 2 von Prieborn ist die dritte rauhe Fläche eine negative, und vielleicht wahrscheinlich, dafs alle rauhen Flächen dieses Fundortes negativ sind; mit dem Anlegegoniometer wurde eine breite rauhe Fläche an einem anderen Krystall gemessen und als d_2 bestimmt; ferner wurde auf dieselbe Weise eine zweite rauhe Fläche als d_{10} bestimmt, die nach Lage der darunter liegenden Rhombenfläche negativ ist, was mit der Bestimmung derselben an dem Krystall No. 1 von Striegau pafst; wenn d_2 als negativ nach der Beobachtung der rauhen Fläche von Prieborn negativ ist, so mufs auch nach dem Resultat des Krystalls von Järischau d_9 negativ seyn, und d_1 sowohl negativ als positiv vorkommen, was auch Descloizeaux annimmt. Abgesehen von diesem vereinzelten Fall wird man in Betreff der Zeichnung auf den Hexagondodecaëderflächen der Quarze von Herkimer County annehmen müssen, dafs der die stumpfen Trapezoëder repräsentirende Theil der Fläche R oder r auf der einen Seite der Endkante die positive auf der andern die negative Reihe vertritt. Hervorzuheben ist aber, dafs die Lage der stumpfen Trapezoëderflächen an der Endkante, welche an ihrem inneren Ende an die Rhombenfläche stöfst, anzunehmen verlangt, dafs die stumpfen Trapezoëder in denjenigen drei Endkanten-Zonen auftreten, in den die spitzen Trapezoëder *nicht* vorkommen.

Digitized by Google

Abweichend hiervon ist die scalenoëdrische Anordnung hierher gehöriger Flächen, denen man alsdann nicht mehr streng genommen den Namen Trapezoëder geben kann, wie sie an dem Quarz von der Grimsel nachgewiesen wurde. Wenn man die beschriebenen dreieckigen Hervorragungen auf den Endflächen mancher Quarze als eine schwach entwickelte Stufe dieser Erscheinung betrachtet, so kommt sie gleichzeitig mit der ausgedehnteren Entwickelung von Flächen nach dem Gesetz der Trapezoëder vor, wie Quarze von Järischau und Priebörn zeigen. Von letzterem Fundorte sind auch zwei Krystalle schon erwähnt worden, welche an einer einzelnen Fläche des Hexagondodecaëders eine scalenoëdrische Entwickelung zweier Trapezoëderflächen zeigen; es sind aber Krystalle, an denen man mit Evidenz beobachten kann, dafs es wieder weiter ausgewachsene Bruchflächen eines gröfseren Individuums sind.

VI. *Beantwortung der Bemerkungen des Hrn. Edlund zu dem Aufsatze über die Beförderung gleichzeitiger Depeschen durch einen telegraphischen Leiter; von Werner Siemens.*

Hr. Edlund macht im achten Hefte dieser Annalen zuvörderst darauf aufmerksam, dafs die von mir beschriebene Methode des Gegensprechens mittelst verzweigter Ströme vollkommen mit derjenigen übereinstimme, welche er im Jahre 1848 zur Messung der Faraday'schen Extraströme benutzt habe, und führt den Beweis, dafs die von ihm damals benutzte Stromleitung mit geringen Abänderungen zum Gegensprechen *hätte benutzt werden können.* Hr. Edlund hätte mit gleichem Rechte noch weiter zurückgehen können. Zwei Becquerel'sche Differentialgalvanometer

Digitized by Google

mit doppelten Windungen, wie sie seit lange allgemein zu Widerstandsmessungen benutzt wurden, bilden einen vollständig brauchbaren Apparat zur Ausführung des Gegensprechens mit Zweigströmen. Es kam nur darauf an, diese Idee zu erfassen und practisch brauchbar zu machen. Bekanntlich führt der Weg zu Erfindungen, aber sehr selten gerades Weges zu dem in der Regel sehr nahe liegenden Ziele — wie Hr. Edlund selbst dieſs wieder recht überzeugend beweist.

Hr. Edlund theilt ferner mit, daſs er im August 1854 das Gegensprechen auf einer schwedischen Linie eingeführt und sein Verfahren im Junihefte des Jahres 1855 der Verhandlungen der Stockholmer Akademie der Wissenschaften beschrieben habe. Da dieser Aufsatz meines Wissens in keiner weitern Kreisen zugänglichen Sprache wiedergegeben ist, so ist er mir allerdings unbekannt geblieben. Es war mir zwar bekannt geworden, daſs Hr. Edlund ebenfalls ein Gegensprech-Verfahren erfunden und darauf Patente in verschiedenen Ländern genommen habe, ich wohnte auch, wie ganz richtig bemerkt wird, gelungenen Versuchen mit einem nach seiner Angabe construirten Uebertrager in Paris bei, konnte jedoch nicht in Erfahrung bringen, wie dasselbe construirt sey, und muſste annehmen, daſs die Construction noch geheim bleiben sollte. Das von Hrn. Frischen einer- und Halske und mir andrerseits erfundene Gegensprech-Verfahren mittelst verzweigter Ströme ist dagegen in mehreren deutschen Zeitschriften und unter Andern auch in dem Werke über elektrische Telegraphie von L. Galle [1]), welches im December 1854 in Leipzig erschien, vollständig beschrieben, mithin sechs Monate früher publicirt, wie der Aufsatz des Hrn. Edlund.

Da nach herrschendem Gebrauche das Datum der Publication und nicht das geheim gehaltener Versuche über die Priorität entscheidet, so kommt es wenig darauf an, ob Hr. Edlund oder wir früher Versuche *auf der Linie* angestellt haben. Wir waren hierin ihm, wie Hrn. Fri-

1) Katechismus d. elektrischen Telegraphie; von L. Galle. Leipzig 1855.

Digitized by Google

schen gegenüber im Nachtheile, da uns die chemischen Telegraphenlinien leider nicht zugänglich sind, wir daher unsere Versuche im Zimmer vollständig zum Abschluſs bringen müssen, um nicht zu oft die sehr anzuerkennende Gefälligkeit der Telegraphen-Directionen benachbarter Länder in Anspruch nehmen zu müssen. Jedenfalls hat Hr. Frischen zuerst gelungene Versuche auf der Linie angestellt — wie er zu beweisen verspricht, wenn Hrn. Edlund daran liegen sollte.

Hr. Edlund will eine wesentliche Verschiedenheit und einen Vorzug seines Verfahrens darin finden, daſs er den Gleichgewichtszweigen einen geringeren Widerstand und entsprechend geringere Windungszahl giebt wie dem Hauptzweige. Wir haben dieſs, wie ich auch in meinem Aufsatze deutlich genug ausgesprochen habe, anfänglich stets und später, nachdem wir in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen des Hrn. Frischen diejenigen Apparate, welche auf langen Linien functioniren sollten, mit gleichen Spiralen versehen hatten, noch sehr häufig gethan. Hr. Edlund hat indeſs ganz Recht, wenn er darauf aufmerksam macht, daſs das magnetische Gleichgewicht im Uebertrager der gebenden Station gestört wird, während der Schlüssel der empfangenden Station aus der einen Ruhelage in die andere übergeht. Er übersieht jedoch in seiner Berechnung, daſs man es *in praxi* nie mit vollkommen isolirten Linien, wie er sie annimmt, zu thun hat. Je gröſser aber die Nebenschlieſsungen der benutzten Leitung sind, desto verschwindender wird der Einfluſs, den Widerstandsänderungen am Ende derselben auf die Stromstärke der Batterie ausüben. Demungeachtet würde Hr. Edlund im Rechte seyn, diesen, immerhin nachtheiligen, Einfluſs so viel wie möglich zu reduciren, wenn nicht andere Gründe dagegen sprächen. Diese bestehen darin, daſs sowohl in Folge unvollkommener Isolation der Leitung, wie auch der, der gleichmäſsigen Entwickelung des galvanischen Stroms vorhergehenden elektrostatischen Ladung des Drahtes, der durch den Zweigdraht des eigenen Uebertragers gehende

Digitized by Google

Strom viel stärker wird, wie der Theil desselben, welcher die Windungen des entfernten Uebertragers erreicht, und dafs der erstgenannte, weit stärkere Strom *in jedem Augenblicke seines Entstehens* im Gleichgewicht mit seinem Zweigstrome seyn mufs. Da nun in einer dicken Spirale dünnen Drahtes die Entwickelung des Stromes durch den Schliefsungs-Gegenstrom beträchtlich verlangsamt wird, wie Hr. Helmholtz [1]) durch Messungen bewiesen hat, während er in der aus wenig Lagen bestehenden Gleichgewichts-Spirale momentan entsteht, so ist es klar, dafs *in dieser Hinsicht* gleichzeitig und in gleicher Länge aufgewundene Zweigdrähte den Vorzug vor den, von Hrn. Edlund vertretenen ungleichen Spiralen verdienen. Dafs der Einflufs der Verzögerung der Entwickelung des Stromes nicht unerheblich ist, geht schon daraus hervor, dafs bei den bisher bekannten Methoden das Gegensprechen gar nicht mehr gelingt, wenn die Magnet-Spiralen einiger Zwischen-Stationen in die Leitung eingeschaltet sind. Es bildet diefs sogar bisher das wesentlichste Hindernifs der allgemeineren Benutzung des Gegensprechens.

Keinesweges will ich hiermit ausgesprochen haben, dafs eine Verminderung des Widerstandes der Gleichgewichtszweige in der Mehrheit der Anwendung unzweckmäfsig wäre, ich behaupte nur, dafs diese Frage zu complicirt ist, um auf andere Weise wie durch practische Erfahrung entschieden werden zu können. Wir nahmen daher auch keinen Anstand, von unserer anfänglichen Praxis abzugehen und die von Hrn. Frischen auf Grund seiner reicheren Erfahrung bei Benutzung des Gegensprechens auf längeren Linien vorgeschlagene Gleichartigkeit beider Spiralen zu adoptiren, als es sich darum handelte, eine gleichmäfsige gemeinschaftliche Construction festzustellen.

Der Rechnung, durch welche Hr. Edlund den Beweis führt, dafs die Verstärkung der Kette, welche durch die Verminderung des Widerstandes des Gleichgewichtszweiges nothwendig wird, nicht wesentlich in Betracht komme, hat

1) Pogg. Ann. LXXXIII. 505.

Digitized by Google

derselbe ebenfalls vollkommen isolirte Leitungen zu Grunde gelegt. Practische Constructionen müssen jedoch auf die ungünstigsten basirt seyn. Soll das Gegensprechen sich allgemeineren Eingang verschaffen, so mufs es auch dann noch mit Sicherheit ausführbar seyn, wenn nur wenige Procente des in die Leitung eintretenden Stromes das Ende derselben erreichen. Da jedoch in der Regel Ketten von geringem Widerstande verwendet werden, so ist in der That dieser, von mir auch nur beiläufig angeführte, Einwurf gegen die Verminderung des Widerstandes des Gleichgewichtskreises ziemlich unerheblich.

Endlich greift Hr. Edlund noch meine Behauptung an, dafs die Stärke des Stromes in der Leitung mit der Gröfse der Polarisation der benutzten inconstanten Kette variire, und sucht durch eine Rechnung, welche mir unverständlich geblieben ist, zu beweisen, dafs die durch die Polarisation der Kette herbeigeführte Schwächung des Linienstromes unabhängig von der Gröfse der Polarisation der Kette sey. Da aber die Polarisation als Verminderung der elektromotorischen Kraft der Kette in Rechnung zu ziehen ist, so mufs selbstredend die Stromstärke *in allen Verzweigungen* des Schliefsungsbogens derselben gleichmäfsig mit der Gröfse der Polarisation abnehmen. Ist daher in dem einen Falle die Gröfse der Polarisation mit Hrn. Edlund gleich p, in dem andern gleich $n.p$, so vermindert sich die Stromstärke in allen Verzweigungen der Batterie — mithin auch im Uebertrager der entfernten Station — vom Beginn des Stromes bis zu dem Augenblicke, in welchem die electromotorische Kraft der Batterie durch Polarisation um die Gröfse p und resp. $n.p$ vermindert ist, im Verhältnisse dieser Verminderungen. War also die Schwächung des ankommenden Stromes in einem Falle gleich p, so ist sie im anderen gleich $n.p$, sie ist daher nicht unabhängig von der Gröfse der Polarisation, wie Hr. Edlund behauptet, *sondern direct abhängig von ihr.*

Das von Hrn. Edlund in seinen Bemerkungen beschriebene Verfahren der Regulirung des Gleichgewichts beider

Digitized by Google

Spiralen durch Veränderung der Zahl der Windungen, welche der einen oder anderen Spirale angehören, ist sehr sinnreich und wird, ohngeachtet der gröfseren Complication der Construction, häufig mit Vortheil benutzt werden können.

Ich benutze schliefslich die sich mir darbietende Gelegenheit, um eine irrthümliche Ansicht, die ich in einer Anmerkung meines Aufsatzes ausgesprochen habe, selbst zu rectificiren. Ich stellte einer anders lautenden Behauptung des Hrn. Stark gegenüber die Ansicht auf, dafs es nicht möglich sey, denselben Draht gleichzeitig zum Gegen- und Doppeltsprechen zu benutzen, da Beides auf Veränderung der Stromstärke im Leitungsdraht basire. Diefs ist zwar ganz richtig, jedoch nicht die daraus gezogene Folgerung. Da nämlich die drei Batterien der gegensprechenden Station ihre Ströme mit denen der anderen combiniren, so entsteht eine hinlängliche Zahl von Strömen verschiedener Stärke um die Zeichen der vier Apparate geschieden zu halten. Natürlich kann nie die Rede von einer practischen Benutzung des theoretisch ausführbaren gleichzeitigen Doppelt- und Gegensprechens seyn.

VII. *Grundzüge einer Theorie der Gase; von Dr. A. Krönig.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Die mechanische Wärmetheorie behauptet, dafs die Wärme eines Körpers in nichts anderem besteht als in einer Bewegung seiner kleinsten Theile. Es fehlt aber durchaus an einer klaren Anschauung darüber, wie diese Bewegung eigentlich beschaffen ist. Für die gasförmigen Körper, welche in Beziehung auf mechanische Wärmetheorie bis-

Digitized by Google

her am meisten betrachtet worden sind, will ich im Nachfolgenden eine Hypothese darlegen, welche mir den an sie zu stellenden Anforderungen zu entsprechen scheint. Hierzu rechne ich, dafs sich aus derselben auch die bis jetzt noch nicht gegebene Erklärung der übrigen Gesetze der Gase, des Mariotte'schen, des Gay-Lussac'schen u. s. w. ableiten lassen mufs. Die Hypothese ist folgende.

Die Gase bestehen aus Atomen, welche sich verhalten wie feste, vollkommen elastische, mit gewissen Geschwindigkeiten innerhalb eines leeren Raumes sich bewegende Kugeln. Feste und flüssige Körper sind, sobald Gleichgewicht oder ein dauernder Zustand eingetreten ist, den Stöfsen der Gasatome gegenüber ebenfalls absolut elastisch.

Denken wir uns einen Kasten von absolut elastischer Substanz, und in demselben eine Anzahl absolut elastischer Kugeln, welche ruhend nur einen sehr kleinen Theil vom Inhalte des Kastens einnehmen. Der letztere werde nun heftig geschüttelt, so dafs die Kugeln in Bewegung gerathen. Kommt der Kasten wieder in Ruhe, so behalten doch die Kugeln die mitgetheilte Bewegung unablässig bei, obgleich die Richtung und die Geschwindigkeit jeder einzelnen Kugel bei jedem Stofs gegen eine andere Kugel oder gegen eine Wand sich ändert. Ebenso wie diese Kugeln verhalten sich die Gasatome in einem Gefäfs.

Ein Gasatom oscillirt also nicht etwa um eine Gleichgewichtslage, sondern es bewegt sich in gerader Linie und mit constanter Geschwindigkeit so lange fort, bis es gegen ein anderes Gasatom oder gegen eine feste oder flüssige Wand stöfst. Namentlich findet zwischen zwei Gasatomen, die sich nicht berühren, keine gegenseitige Abstofsung statt.

Den Gasatomen gegenüber ist auch die ebenste Wand als sehr höckerig zu betrachten, und die Bahn jedes Gasatoms mufs deshalb eine so unregelmäfsige seyn, dafs sie sich der Berechnung entzieht. Nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird man jedoch statt dieser vollkommenen Unregelmäfsigkeit eine vollkommene Regelmäfsigkeit annehmen dürfen.

Digitized by Google

In einem rechtwinklig parallelepipedischen Gefäfs mit ebenen Wänden und von den Dimensionen x, y, z seyen n Gasatome, jedes von der Masse m, enthalten. Der von dem Gefäfs umschlossene Raum sey in $\frac{1}{6}n$ gleiche Würfel zerlegt. In einem bestimmten Momente seyen in jedem dieser Würfel 6 Atome befindlich, die sich bezüglich in den Richtungen $+x$, $-x$, $+y$, $-y$, $+z$, $-z$ mit der gemeinschaftlichen Geschwindigkeit c bewegen. Nehmen wir an, die Atome afficirten sich gegenseitig durchaus nicht, gingen vielmehr jedesmal bis zu einer Wand hin ungehindert fort. (Solche Atome, deren Mittelpunkte in derselben graden Linie sich bewegen, verhalten sich auch wirklich so, als ob sie einander nicht afficirten, da sie bei jedem Zusammenstofs nur ihre beiderseitigen Geschwindigkeiten vertauschen.) Es soll der Druck bestimmt werden, den z. B. eine der beiden Wände yz durch das Gas erleidet.

Dieser Druck wird hervorgebracht durch die Stöfse der Gasatome gegen die Wand. Stiefse gegen die Wand nur ein Atom, so würde der Druck gleich $m.c.a$ seyn, unter a die Anzahl der Stöfse während der Zeiteinheit verstanden. Ein senkrecht gegen yz, also parallel x sich bewegendes Atom stöfst gegen yz jedesmal, nachdem es den Raum $2x$ durchlaufen hat; folglich ist $a = \frac{c}{2x}$. Um den Gesammtdruck P gegen yz zu finden, mufs $m.c.a$ noch mit der Anzahl der parallel x sich bewegenden Atome multiplicirt werden. Diese ist, da von je 6 Atomen 2 parallel x sich bewegen, gleich $\frac{n}{3}$. Folglich ist $P = m.c.\frac{c}{2x}.\frac{n}{3}$. Bezeichnen wir mit p den Druck gegen die Flächeneinheit der Wand yz, so findet sich $p = m.c.\frac{c}{2x}.\frac{n}{3}.\frac{1}{yz}$, oder wenn wir $xyz = v$ setzen und den constanten Factor fortlassen.

$$p = \frac{nmc^2}{v}.$$

Dieser Ausdruck zeigt, dafs der Druck des Gases gegen die Flächeneinheit jeder der Gefäfswände gleich grofs, so

Digitized by Google

wie auch, dafs er umgekehrt proportional dem Volumen ist, wie es das Mariotte'sche Gesetz behauptet.

Zu der bisher gemachten Annahme mufs ich jetzt diejenige hinzufügen, dafs das Product mc^2 oder die lebendige Kraft eines Atoms nichts anderes ist als die vom absoluten Nullpunkt an gezählte Temperatur.

Nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz übt ein Gas bei $-273°$ C. gar keinen Druck aus, bei einer um $t°$ höheren Temperatur aber einen t proportionalen Druck (wenn nämlich das Volumen constant bleibt). Dasselbe folgt aus der Formel

$$p = \frac{nt}{v},$$

welche aus der obigen hervorgeht, wenn $mc^2 = t$ gesetzt wird.

Aus $p_1 = p_2$ und $t_1 = t_2$ und $v_2 = v_2$ folgt $n_1 = n_2$; d. h.: von verschiedenen Gasen sind bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in gleichem Raume gleich viel Atome enthalten.

Hiernach ergiebt sich unmittelbar, dafs die Masse m eines Atoms proportional ist dem specifischen Gewicht s des Gases. Dann folgt aus $p = \frac{mnt}{mv}$, dafs

$$p = \frac{P' . t}{s . v}$$

ist, wo $P' = nm$ oder proportional dem Gewicht der gegebenen Gasmasse ist.

Ich habe bis hierher die Gase als in geschlossenen Gefäfsen enthalten betrachtet und keine Rücksicht genommen auf die Einwirkung der Schwere auf die Gasatome. Ich will jetzt den Druck bestimmen, den ein einziges Gasatom gegen die Erde ausübt. Man könnte nämlich meinen, dieser Druck müfste mit zunehmender Wärme des Atoms gröfser werden.

Das Atom verlasse zur Zeit 0 die Erde mit einer Geschwindigkeit, deren verticale Componente c ist. Das Atom wird nach der Zeit $\frac{c}{g}$ auf dem höchsten Punkte seiner

Digitized by Google

Bahn mit der Geschwindigkeit 0, und nach der Zeit $\frac{2c}{g}$ wieder auf der Erde mit der Geschwindigkeit c anlangen. In der Zeiteinheit wird es $\frac{g}{2c}$ mal gegen die Erde mit der Geschwindigkeit c stofsen; folglich ist sein Druck gegen die Erde oder sein Gewicht $= m \,.\, c \,.\, \frac{g}{2c} = \frac{mg}{2}$, also unabhängig von seiner Geschwindigkeit, d. h. auch unabhängig von seiner Temperatur.

Es soll ferner, wenn ein Atom zwischen zwei horizontalen Wänden oscillirt, deren verticaler Abstand z ist, der Unterschied der Drucke bestimmt werden, welche das Atom nach unten und nach oben hin ausübt. Das Atom verlasse zur Zeit 0 die untere Wand mit einer Geschwindigkeit, deren verticale Componente c ist. Das Atom würde, wenn die obere Wand nicht da wäre, nach der Zeit $\frac{c}{g}$ die Höhe $\frac{c^2}{2g}$ mit der Geschwindigkeit 0 erreichen. Ist nun $z > \frac{c^2}{2g}$, so haben wir offenbar den eben betrachteten Fall. Das Atom übt nach unten den Druck $\frac{mg}{2}$, nach oben den Druck 0 aus, und die Differenz beider Drucke ist $\frac{mg}{2}$. Für den Fall $z < \frac{c^2}{2g}$ dagegen erreicht das Atom die obere Wand nach der Zeit $\frac{c - \sqrt{c^2 - 2gz}}{g}$ mit einer Geschwindigkeit, deren verticale Componente $\sqrt{c^2 - 2gz}$ ist. Setzt man in die oben für den Druck aufgestellte Formel $m \,.\, c \,.\, a$ die der vorliegenden Aufgabe entsprechenden Werthe ein, so ergiebt sich, dafs der Druck des Atoms nach unten $= \frac{mcg}{2(c - \sqrt{c^2 - 2gz})}$, der Druck des Atoms nach oben $= \frac{m\sqrt{c^2 - 2gz} \,.\, g}{2(c - \sqrt{c^2 - 2gz})}$ ist, woraus für die Differenz beider Drucke wiederum der Werth $\frac{mg}{2}$ folgt. Da diefs Resultat durch eine etwaige horizontale Componente der Bewegung eines Atoms gar nicht afficirt wird, so erleidet ein ge-

Digitized by Google

schlossenes Gefäfs, in welchem n Atome von der Masse m enthalten sind, dadurch die Gewichtsvermehrung $\frac{nmg}{2}$.

Hieraus läfst sich leicht ableiten, dafs das Archimedi'sche Gesetz für Gase gültig seyn, und dafs ein specifisch leichteres Gas innerhalb eines schwereren emporsteigen mufs, und umgekehrt.

Um der Annahme der steten Bewegung der Gasatome das Befremdende zu nehmen, brauche ich nur daran zu erinnern, in wie kurzer Zeit z. B. eine geringe Menge Schwefelwasserstoffgas sich durch ein grofses Zimmer verbreitet. Aus der Annahme, dafs die Temperatur durch mc^2 gemessen wird, ergiebt sich auch, dafs ein Gas um so schneller diffundiren mufs, je geringer sein specifisches Gewicht ist. Beziehen sich z. B. m_w und c_w auf Wasserstoff, m_s und c_s auf Sauerstoff, so ist $m_s = 16\,m_w$; aus $m_w c_w^2 = m_s c_s^2$ folgt also $c_w = 4\,c_s$. Haben demnach Wasserstoff und Sauerstoff gleiche Temperatur, so ist die Geschwindigkeit der Wasserstoffatome viermal so grofs als die der Sauerstoffatome.

Wenn die Temperatur eines Gases gleich ist der lebendigen Kraft eines Gasatoms, so mufs die in einem Gase enthaltene Wärmemenge Q gleich seyn der lebendigen Kraft aller Atome desselben. Es ist also $Q = nmc^2$ oder $Q = nt$. Es folgt, dafs, wenn wir die Menge eines Gases nach der Anzahl n der Atome bestimmen, alsdann die in gleichen Gasmengen bei derselben Temperatur enthaltenen Wärmequantitäten gleich sind, oder auch, dafs bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleiche Volume jedes Gases gleiche Wärmequantitäten enthalten.

Die der Gleichung $Q = nt$ entsprechende Differentialgleichung drückt aus, dafs alle Gase, nach dem Volumen gemessen, eine gleiche und constante specifische Wärme haben.

Mehrere der oben abgeleiteten Gesetze sind bekanntlich durch die genauesten Versuche als nicht in aller Strenge richtig erkannt worden. Eine ganz unbeschränkte Gültig-

Digitized by Google

tigkeit dieser Gesetze läfst sich auch nicht erwarten. Zwischen zwei parallelen ebenen Wänden, deren Entfernung x ist, sollen zwei Atome in derselben auf den Wänden senkrecht stehenden Linie oscilliren. Zur Zeit 0 soll von jeder Wand ein Atom mit der Geschwindigkeit c ausgehen. Es ist im Vorhergehenden angenommen, dafs beide Atome sich gegenseitig nicht afficiren, dafs deshalb jedes Atom die ganze Linie x immerfort hin und zurück durchläuft. Dann ist die Anzahl der Stöfse beider Atome gegen eine Wand während der Zeiteinheit $2.\frac{c}{2x}$. In Wirklichkeit gehen aber beide Atome nicht durch einander hindurch; sie stofsen in der Mitte ihrer Bahn central zusammen und gehen, nachdem ihre gegenseitige Berührung aufgehört hat, mit Geschwindigkeiten auseinander, die den früheren gleich und entgegengesetzt sind. Es stofsen also nicht beide Atome gegen beide Wände, sondern gegen eine Wand stöfst immer dasselbe Atom. Hier sind nun je nach der verschiedenen Zeit, die für die Wirkung der Elasticität erforderlich ist, drei Fälle möglich, zwischen denen sich a priori nicht entscheiden läfst. Entweder gebraucht jedes Atom, um einmal den Weg von der Wand aus bis zum Zusammenstofs mit dem andern Atom und wieder bis zu der Wand zurück zu durchlaufen, genau die Zeit $\frac{2.\frac{1}{2}x}{c}$, oder eine kleinere, oder eine gröfsere Zeit. Im ersten Falle ist die oben abgeleitete Formel für den Druck vollkommen richtig; im zweiten Falle würde der Druck p gröfser als $\frac{nmc^2}{v}$ seyn, im dritten Falle kleiner. — Aehnliche Betrachtungen lassen sich auch in Bezug auf mehrere der übrigen entwickelten Gesetze anstellen.

Die Temperaturverhältnisse bei Volumenveränderungen der Gase folgen aus den gemachten Annahmen ebenfalls mit Leichtigkeit.

Es seyen gegeben zwei Gefäfse von gleichem Volumen und mit einer gemeinschaftlichen Scheidewand, das erste gefüllt mit n Gasatomen von der Masse m und der Ge-

Digitized by Google

schwindigkeit c, das zweite luftleer. Von der Scheidewand werde ein Stück w fortgenommen. Diejenigen Atome, welche gegen w gestofsen haben würden, müssen nun durch die Oeffnung hindurchgehen und von den höckerigen Wänden des zweiten Gefäfses nach verschiedenen Richtungen zurückprallen. Bald werden in der Zeiteinheit durch die Oeffnung w eben so viel Atome in der einen als in der entgegengesetzten Richtung passiren, und es herrscht in beiden Gefäfsen gleicher Druck. Bei diesem Vorgange ist aber offenbar c ungeändert geblieben, folglich auch mc^2. Hieraus ergiebt sich: wenn ein Gas sich ausdehnt, ohne einen Widerstand zu überwinden, so erleidet es dabei keine Temperaturveränderung.

Wenn dagegen der Druck eines Gases oder die Stöfse seiner Atome z. B. gegen einen beweglichen und zurückweichenden Stempel erfolgen, so müssen die Atome von ihrer lebendigen Kraft, d. h. von ihrer Wärme, so viel verlieren, als sie dem Stempel mitgetheilt haben.

Wenn endlich ein Gas durch einen Stempel zusammengedrückt wird, so müssen die Gasatome von dem ihnen entgegenkommenden Stempel mit gröfserer Geschwindigkeit zurückprallen, als sie an denselben herangekommen sind. Deshalb mufs das Gas sich erwärmen.

Berlin, im Juli 1856.

VIII. *Die Sternschnuppen der Juli- und August-Periode* 1856; *von Prof. Dr. Heis in Münster.*

Während der Laurentiusperiode sowohl als der derselben vorhergehenden Juli-Periode wurde auch in diesem Jahre hier in Münster eine aufsergewöhnliche Zahl von Sternschnuppen von gröfserer oder geringerer Helligkeit

Digitized by Google

beobachtet. Unterstützt von 16 rüstigen und eifrigen, der Sternbilder des Himmels gehörig kundigen, Mitbeobachtern, Studirenden der hiesigen Akademie, gelang es mir in elf heitern Nächten von 26. Juli bis zum 12. August, während einer Zeit von im Ganzen 24 Stunden, eine Zahl von 965 Sternschnuppen nicht allein der Zeit, Gröfse u. s. w. nach genau zu notiren, sondern die meisten derselben in die Karten einzuzeichnen. Die Beobachtungen geschahen, wie in den frühern Jahren ganz im Freien, auf der weiten, eine ungehinderte Aussicht nach allen Seiten darbietenden Terrasse der hiesigen Sternwarte. Nach jeder der vier Hauptweltgegenden waren auf grofsen Holztafeln gezeichnete Himmelskarten aufgestellt und wurden von Zeit zu Zeit so verrückt, dafs die gegenseitige Stellung der Sterne in Bezug auf ihren verticalen oder horizontalen Stand so viel wie möglich mit dem Himmel übereinstimmte. Ohne alle Schwierigkeit mit grofser Schnelligkeit und Sicherheit konnte gleich nach Erscheinen einer Sternschnuppe die Bahn derselben mit fein zugespitzter Kreide auf die schwarze mit weifsen Sternen bezeichnete Tafel eingetragen werden; das lästige Aufschlagen der Karten, das Aufsuchen der Sternbilder wurde hierdurch vermieden. Die folgende Tabelle giebt die genaue Anzahl der Sternschnuppen u. s. w. an:

Datum	Zeit	Zahl	Erster Gröfse	mit Schweif	Bemerkungen
Juli 26	9 U. 47 M. bis 10 U.	3	1	0	—
	10 U. bis 10½ U.	7	0	0	—
	10½ U. bis 11 U.	16	1	2	—
	11 U. bis 11 U. 28 M.	13	1	1	—
	Im Ganzen	39	3	3	—
	Stündliche Anzahl	23			—
Juli 28	9 U. 45 M. bis 10 U.	6	0	0	—
	10 U. bis 10½ U.	10	0	1	—
	10½ U. bis 11 U.	19	2	5	—
	11 U. bis 11½ U.	18	3	4	—
	11½ U. bis 11 U. 55 M.	9	1	2	—
	Im Ganzen	62	6	12	—
	Stündliche Anzahl	29			—

Digitized by Google

Datum	Zeit	Zahl	Erster Größe	mit Schweif	Bemerkungen
Juli 29	9 U. 53 M. bis 10 U.	2	0	0	—
	10 U. bis 10½ U.	9	1	1	—
	10½ U. bis 11 U.	10	3	0	—
	11 U. bis 11 U. 18 M.	5	0	0	—
	Im Ganzen	26	4	1	—
	Stündliche Anzahl	18			—
Juli 30	9 U. 39 M. bis 10 U.	2	1	0	—
	10 U. bis 10½ U.	12	4	5	—
	10½ U. bis 11 U.	23	2	6	1 Venusgröfse
	11 U. bis 11½ U.	14	2	3	—
	11½ U. bis 12 U.	16	2	3	—
	12 U. bis 12 U. 9 M.	6	1	1	—
	Im Ganzen	73	12	18	1 Venusgröfse
	Stündliche Anzahl	29			—
Juli 31	9 U. 56 M. bis 10 U.	1	0	0	—
	10 U. bis 10½ U.	11	3	4	—
	10½ U. bis 11 U.	21	0	3	—
	11 U. bis 11½ U.	21	1	3	—
	11½ U. bis 12 U.	23	6	7	1 Venusgröfse
	12 U. bis 12 U. 17 M.	20	2	5	—
	Im Ganzen	97	12	22	1 Venusgröfse
	Stündliche Anzahl	41			—
Aug. 1	9 U. 42 M. bis 10 U.	9	1	5	—
	10 U. bis 10½ U.	22	2	8	—
	10½ U. bis 11 U.	25	3	10	—
	11 U. bis 11½ U.	26	3	9	—
	11½ U. bis 12 U.	24	5	7	—
	12 U. bis 12 U. 36 M.	27	2	7	1 Feuerkugel
	Im Ganzen	133	16	46	1 Feuerkugel
	Stündliche Anzahl	46			—
Aug. 2	9 U. 36 M. bis 10 U.	13	1	3	—
	10 U. bis 10½ U.	21	5	5	—
	10½ U. bis 11 U.	17	4	8	—
	11 U. bis 11½ U.	28	3	4	—
	11½ U. bis 12 U.	25	3	6	—
	12 U. bis 12½ U.	32	3	7	—
	12½ U. bis 12 U. 54 M.	27	4	9	—
	Im Ganzen	166	23	42	—
	Stündliche Anzahl	50			—
Aug. 3	9 U. 45 M. bis 10 U.	10	2	3	—
	10 U. bis 10½ U.	24	2	4	—
	10½ U. bis 11 U.	17	1	6	—
	11 U. bis 11½ U.	22	4	6	—
	11½ U. bis 11 U. 56 M.	23	2	8	—
	Im Ganzen	96	11	27	—
	Stündliche Anzahl	41			—

Digitized by Google

Datum	Zeit	Zahl	Erster Gröfse	mit Schweif	Bemerkungen
Aug. 3	9 U. 26 M. bis 10 U. 2 M.	9	3	2	—
Aug. 6	9 U. 30 M. bis 10 U.	21	2	6	—
	10 U. bis 10½ U.	34	5	7	—
	10½ U. bis 11 U.	33	5	11	—
	11 U. bis 11½ U.	36	5	12	—
	11½ U. bis 12 U.	29	11	19	—
	12 U. bis 12½ U.	28	8	12	—
	12½ U. bis 12 U. 35 M.	12	2	5	—
	Im Ganzen	203	38	72	—
	Stündliche Anzahl	65			—
Aug. 12	11 U. bis 11½ U.	18	3	6	—
	11½ U. bis 12 U.	16	3	4	—
	12 U. bis 12 U. 38 M.	27	6	9	—
	Im Ganzen	61	12	16	—
	Stündliche Anzahl	37			—

Die meisten Sternschnuppen nahmen ihre Richtung aus dem Sternbilde des Perseus. Gerade an den Abenden des 7. bis 11. August, wo in Vergleich zu den vorhergehenden und nachfolgenden Abenden die meisten Sternschnuppen zu fallen pflegen, verhinderte hier in Münster trübe Witterung jegliche Beobachtung. Von verschiedenen andern Seiten sind mir schriftliche Nachrichten über eine grofse Menge um dieselbe Zeit des Juli und August gesehener Sternschnuppen zugegangen. In *Elberfeld* wurden von Hrn. Böckmann am 29. und 30. Juli und am 6. August Beobachtungen angestellt; der letzte Abend ergab während der Stunde 9 bis 10 Uhr 30 Sternschnuppen. In *Burgsteinfurt* sah Hr. Neumann am 12. August von 9¾ bis 11¼ Uhr 35 Sternschnuppen. In *Cassel* wurden vom Hrn. Lieutenant von Bork am 6. August von 9½ bis 11 Uhr 20, am 11. von 10¾ bis 11¼ Uhr 38 Sternschnuppen beobachtet. In *Bamberg* wurde vom Hrn. Assessor Ellner beobachtet am 26. und 29. Juli; am 4, 5, 10 und 11. August; am letztern Abende wurden daselbst von 9 Uhr 15 Min. bis 10 Uhr 39 Min. 15 meist helle Sternschnuppen notirt. Ebenso wurden in *Aichach* in Oberbaiern am 5., 6., 7., 9., 10., 11., 12. August vom Hrn. Rottmanner viele Stern-

Digitized by Google

schnuppen gesehen. Aus *Brüssel* berichtet mir Hr. Quetelet, dafs daselbst von ihm beobachtet wurden:

7. August	von 9 U. 23 M.	bis 10 U. 23 M.	9	Sternschuppen
	von 10 U. 45 M.	bis 11 U. 45 M.	17	»
10. August	von 9 U. 45 M.	bis 10 U.	3	»
	von 10 U.	bis 11 U.	38	»
	von 11 U.	bis 12 U.	54	»

Quetelet schätzt die Anzahl der in der Mitternachtsstunde des 10. August gefallenen Sternschnuppen auf 80. Prof. Duprez zu *Gent* sah in der Nacht vom 10. auf den 11. August 23 Meteore, nämlich 10 von 10 bis 11, und 13 von 11 bis 12 Uhr. In *Namur* endlich wurde in der Nacht vom 1. auf den 2. August gleich nach Mitternacht vom Hrn. Dr. Henri Lambotte eine Feuerkugel gesehen, ein Drittel so grofs wie die Mondscheibe, die von Süden nach Norden sich bewegte. Zuerst hatte sie röthlichen Schein, ging dann ins Weifsblaue über, worauf sie ein so intensives Licht verbreitete, dafs man auf eine Stunde weit Alles wie bei hellem Tage unterscheiden konnte. Die Feuerkugel erlosch, sich in kleinere röthliche Feuerballen auflösend, die von der Constellation des Schwans bis zum kleinen Bären auf mehr als 5 Sekunden einen Lichtschein zurückliefsen. Dieselbe Feuerkugel wurde auch hier in *Münster* und zwar um 12 Uhr 22 Min. 27 Sek. im Sternbilde des Schützen in der Nähe des südwestlichen Horizontes wahrgenommen. Der Anfangspunkt hatte 273° Rectascension und — 9° Deklination, der Endpunkt 257° Rectascension und — 15° Declination. Ihr Durchmesser übertraf bedeutend den der Venus und durch ihren Glanz erhellte sie die ganze Umgegend; sie schien mir ein grünes Licht zu entwickeln, das beim Erlöschen ins Röthliche überging. Den Untersuchungen gemäfs stand dieselbe bei ihrem ersten Erscheinen 10 Meilen senkrecht über den Oertern *Dence* und *Oret* zwischen *Namur* und *Philippeville;* bei dem Verschwinden $3\frac{1}{2}$ Meilen senkrecht über *Gembloux* zwischen *Namur* und *Wavre.* Ist die Angabe, dafs die

Digitized by Google

Feuerkugel in *Namur* einen scheinbaren Durchmesser von $\frac{1}{3}$ des Monddurchmessers zeigte, eine genaue, so entspricht demselben ein wahrer Durchmesser von nahe 300 Fufsen.

IX. *Ueber die Endosmose der Gase; von Hrn. J. Jamin.*

(*Compt. rend. T, XLIII, p.* 234.)

Döbereiner füllte einst eine im Wasser einer hydropneumatischen Wanne stehende Glasglocke mit Wasserstoffgas. Die Glocke hatte einen Rifs, und obwohl derselbe sehr fein war, filtrirte das Wasserstoffgas langsam durch denselben aus der Glocke in die Atmosphäre. Das Merkwürdige bei diesem Versuche war, dafs hiebei in der Glocke ein partielles Vacuum entstand, denn während das Wasserstoffgas entwich, stieg das Wasser einige Zoll über das äufsere Niveau. Diese interessante Beobachtung wurde damals nicht weiter verfolgt; allein Hr. Magnus nahm sie auf, bereitete eigends Gläser mit Rissen, und zeigte, dafs während das Wasserstoffgas nach Aufsen entweicht, andrerseits Luft in die Glocke eindringt. Als er über den Apparat eine nicht gerissene Glocke stülpte, so dafs die äufsere Atmosphäre abgegränzt wurde, fand Hr. Magnus überdiefs, dafs der Druck in der Luft zunimmt, während er im Wasserstoffgas abnimmt. Hier standen also zwei Gase durch einen kapillaren Raum in Contact; beide durchdrangen denselben in entgegengesetzter Richtung, aber das Wasserstoffgas rascher als die Luft, und so erschien bald ein Druck-Unterschied. Das war für die Gase das Phänomen der Endosmose, welches Dutrochet bei den Flüssigkeiten aufgefunden hatte.

Seit jener Zeit sind den erwähnten Thatsachen andere gleicher Ordnung hinzugekommen. Marianini, der eine

Digitized by Google

mit Luft aufgeblasene Seifenblase in Kohlensäure gebracht hatte, sah dieselbe sich vergrößern, bis sie platzte. Andere Experimentatoren brachten die Gas-Endosmose mittelst poröser Gefäfse oder dünner Scheidewände hervor, und die allgemeine Thatsache ward aufser allen Zweifel gesetzt, obwohl man kein bequemes Verfahren zur Darstellung auffand, und auch Keiner ahnte, mit welcher merkwürdigen Energie sie auftritt. Ich werde der Akademie ein sicheres Mittel vorlegen, diese Endosmose hervorzubringen und in allen ihren Einzelheiten zu studiren.

Ich nahm ein zur Bunsen'schen Säule bestimmtes poröses Porzellangefäfs, wusch es mit Alkohol aus, und nachdem es mehre Tage zum Trocknen gestanden hatte, bestrich ich die äufsere Fläche desselben mit einer Schicht ätherischer Collodiumlösung oder einer Lösung von Gutta Percha in Schwefelkohlenstoff. Die Schicht mufs sehr dünn seyn und die ganze Oberfläche des Gefäfses recht continuirlich und recht gleichmäfsig überziehen. Ich verschlofs das Gefäfs durch einen eingekitteten Stöpsel, der zwei Röhren durchliefs, die eine mit einem Hahn versehen, die andere an beiden Enden offen und etwa 3 Meter lang. Das Ganze befestigte ich an einem Gestell, so dafs das poröse Gefäfs oben war und die beiden Röhren senkrecht herabgingen. Die längste dieser Röhren tauchte unten in eine Wanne mit Wasser; die andere, mit dem Hahn versehene, dient zur Einführung des Gases, welches untersucht werden soll. Ich leite nun einen Strom Wasserstoffgas in das poröse Gefäfs, der dann in die lange Röhre gelangt und durch das Wasser, welches sie unten absperrt, entweicht; dieser Strom mufs sehr reichlich seyn und einige Minuten lang unterhalten werden. Alsdann schliefst man den Hahn.

In demselben Augenblick beginnt der Druck im porösen Gefäfs abzunehmen; das Niveau des Wassers steigt mit merkwürdiger Schnelligkeit, und nach 20 Sekunden hat es ein Höhen-Maximum von 2 bis 2,5 Meter erreicht. Bald darauf senkt sich die Flüssigkeit ein wenig, und nach eini-

Digitized by Google

gen Minuten ist der innere Druck wieder dem der äufseren Atmosphäre gleich geworden.

Leicht begreift man, dafs der umgekehrte Versuch mit eben so vielem Erfolg gemacht werden könnte. Man könnte das poröse Gefäfs mit Luft füllen und mit Wasserstoffgas umgeben; dann würde der innere Druck nicht ab- sondern zunehmen.

Fast alle Gase, welche ich studirt habe, gaben, obwohl mit geringerer Energie, dieselben Erscheinungen, und es hat mir geschienen als nähme der Druck immer ab bei dem Gase, welches am besten filtrirt, und dagegen zu bei demjenigen, welches am schlechtesten filtrirt. Diese Versuche, wie alle die über die Endosmose der Flüssigkeiten, scheinen mir erklärt zu werden durch die von Hrn. Magnus aufgestellte Theorie, der gemäfs die Endosmose abhängt, erstens von dem ungleichen Filtrationsvermögen der beiden vorhandenen Flüssigkeiten und zweitens von einer speciellen Kraft, welche dieselben in Bewegung setzt, eine Kraft, welche entweder die Affinität oder eine elektrische Action oder endlich eine einfache Molekular-Action seyn kann. Ich werde nächstens zeigen, dafs diese Hypothese die Erscheinungen der Endosmose numerisch reproducirt.

X. *Ueber die Diffraction des Lichts für den Fall einer sehr engen Spalte und für den eines opaken Drahts; von Hrn. Quet.*

(*Compt. rend. T. XLIII, p.* 288.)

1. Enge Spalte. Die Constitution eines Lichtfadens, welcher durch eine sehr enge Spalte geht, unterliegt verschiedenen Gesetzen, die noch nicht alle aus den Fresnel'schen Formeln entwickelt worden sind und noch nicht ihren einfachsten Ausdruck erhalten haben. Durch Theorie

Digitized by Google

und Erfahrung weifs man, dafs die äufsern dunkeln Fransen sich nach hyperbolischen Linien fortpflanzen. Ehe sie in den Schatten treten, haben die Hyperbeln einen Theil ihres Laufs in der konischen Projection der Oeffnung; man scheint nicht untersucht zu haben, ob diese inneren Theile die Eigenschaften behalten, Orte der Maxima oder Minima der Intensität zu seyn. Andrerseits hat man seit langer Zeit erkannt, dafs die centrale Franse, wenn man sich der Spalte des Schirmes nähert, abwechselnd hell und dunkel wird; allein man hat vielleicht nicht bemerkt, dafs die Seitenfransen anologe Eigenschaften besitzen und sich durch dieses scharfe Kennzeichen von den äufseren Fransen unterscheiden, so wie von den Fransen, welche durch einen einzigen Rand hervorgebracht werden. Ich habe gezeigt, dafs in der konischen Projection der Spalte die Theile der Hyperbeln, welche, verlängert in den Schatten, äufsere dunkle Fransen geben, aus einer Reihe von aufeinanderfolgenden Bogen bestehen, die abwechselnd die Charaktere von Maximis und Minimis der Intensität besitzen. Diese Hyperbeln werden gekreuzt von anderen Curven, welche auch Orte von Maximis und Minimis der Intensität sind und welche in den Schatten zu hyperbolischen Bogen ausarten, entsprechend den äufseren hellen Fransen. Die viereckigen Maschen des aus der Kreuzung dieser beiden Curvensysteme gebildeten Netzes haben jede zwei consecutive Seiten, die den Maximis entsprechen; die beiden andern entsprechen den Minimis. Diese eigenthümliche Beschaffenheit der Lichtfäden genügt die so mannigfaltigen Erscheinungen des Vorgangs zu erklären und in allen ihrem Detail zu berechnen. Ich habe zu diesen Berechnungen sehr einfache Formeln gegeben und durch eine Reihe von Versuchen die Folgerungen aus denselben verificirt. Um sich die erzeugten Phänome leicht, wenigstens approximativ, vorzustellen, habe ich folgendes Theorem bewiesen: Wenn man die Fransen, welche von jedem Rande der Spalte für sich hervorgebracht werden würden, ihrer Lage und Intensität nach construirt, und darauf in jedem Punkt die In-

Digitized by Google

tensitäten der beiden theoretischen Fransensysteme addirt, so hat man sehr approximativ, bis auf eine Constante, die Intensität des Lichts, wie es durch die Spalte nach diesen Punkten gelangt. Man sieht daraus sogleich, dafs die Erscheinungen aus der Kreuzung dieser beiden Fransensysteme hervorgehen müssen. Schliefslich hälte ich mich verpflichtet daran zu erinnern, dafs die HH. Knochenhauer und Cauchy schon vor mir die Diffraction des Lichts für den Fall einer sehr engen Spalte studirt haben. Ich würde mich glücklich schätzen, wenn meine Arbeit nach denen dieser Physiker nicht als unnütz erscheint.

2. Opaker Draht. — Sehr einfache geometrische Betrachtungen lehren, dafs die inneren Diffractionsfransen beim Schatten eines opaken Drahts sich beinahe nach Hyperbeln fortpflanzen, deren Brennpunkte auf den gegenüberstehenden Rändern des Drahtes liegen und deren reelle Axen gleich sind einer ganzen Zahl von Halbwellen; allein sie lehren nichts über den Grad von Annäherung, mit welchem diese Gesetze die Phänomene repräsentiren, auch nichts über den Einflufs, welchen die Lage des Lichtpunkts auf die Lage der Fransen ausüben kann, einen Einflufs, den Fresnel durch Beobachtung nachgewiesen hat. Andrerseits werden die äufseren Fransen mehr oder weniger abgeändert, je nach der Dünnheit des Drahts und nach der Lage des Schirms, welcher die Fransen auffängt. Es würde schwer halten, aus blofsen geometrischen Betrachtungen die allgemeinen Gesetze dieser Abänderungen herzuleiten. Aus diesen verschiedenen Gründen ist es mir nicht unnütz erschienen, die Aufgabe einer strengen Analyse zu unterwerfen.

Ich zeige, dafs die inneren hellen Fransen sich genau nach Hyperbeln fortpflanzen, deren Brennpunkte auf den entgegengesetzten Rändern des opaken Drahtes liegen und deren reelle Axen gleich sind einer ganzen Anzahl Wellen. Ihre Lage ist also ganz und gar unabhängig von der Entfernung des Lichtpunkts. Nicht so verhält es sich mit den inneren dunklen Fransen. Diese folgen sehr verwickelten

Digitized by Google

Curven; indefs, in dem Theile ihres Laufes, für welchen der Abstand jedes ihrer Punkte von der Lichtquelle, gerechnet über den einen oder andern Rand des Drahts hinweg, die directe Bahn um eine Gröfse, die merklich beträchtlicher als eine Viertelwelle ist, übertrifft, fallen die dunklen Fransen sehr nahe zusammen mit Hyperbeln, deren Brennpunkte auf den entgegengesetzten Rändern des Drahtes liegen und deren reelle Axen gleich sind einer ungeraden Zahl von Halbwellen. In diesen Regionen sind die dunklen Fransen unabhängig von der Lage des Lichtpunkts; allein darüber hinaus, besonders an der Gränze des geometrischen Schattens, werden die dunklen Fransen nahezu von hyperbolischer Form und abhängig von der Lage des Lichtpunkts.

Ich habe auch die Curven für die äufseren Fransen angegeben, deren Lage, wie es die Beobachtung zeigt, zuweilen sehr bedeutend abweicht von den gewöhnlichen, durch einen einzigen Rand erzeugten Diffractionsfransen.

XI. *Ueber die Dichtigkeit der Erde, hergeleitet aus den Versuchen des Königl. Astronomen (Hrn. Airy) in der Kohlengrube Harton;*

von Sr. Ehrwürd. Samuel Haughton, Fellow des Trinity College in Dublin.

(*Phil. Magazin.* 1856 *Vol. XII. p.* 50.)

Die folgende Dichtigkeit der Erde habe ich vor einiger Zeit mittelst sehr einfacher Betrachtungen aus den Pendelbeobachtungen abgeleitet, die der Königl. Astronom in der Kohlengrube Harton bei South Shields angestellt hat [1]). Die Methode ist roh und kann nicht als von gleichem Werth mit der genaueren betrachtet werden, auf welche Hr. Airy

1) S. Ann. Bd. 97, S. 599. P.

Digitized by Google

seine eigenen Berechnungen stützt; allein da sie einfach und leicht verständlich ist, so wird sie für die Leser einiges Interesse haben.

1. Aus der Thatsache, dafs das Sekundenpendel täglich $2\frac{1}{4}$ Sekunde am Boden des Kohlenschachtes gewann, schliefse ich dafs die Schwerkraft an der Erdoberfläche sich zu der am Boden des Schachts verhält wie 19200 zu 19201.

2. Wenn eine sphäroidische Schale, die dem von der Meeresfläche gebildeten Sphäroide ähnlich ist, durch den Boden der Schachts gelegt wird, so ist die gesammte Masse der Erde gleich der Masse dieses kleineren Sphäroids plus der Substanz aufserhalb desselben, Land und Meer eingeschlossen.

Diese beiden Sätze sind Thatsachen und werden daher ohne weiteres angenommen werden. Ich füge ihnen nun eine Hypothese hinzu, die vermuthlich nicht sehr von der Wahrheit abweichen wird. Es ist die folgende:

Die Anziehung des Meeres und Landes, welches aufserhalb des durch den Boden des Schachtes gelegten Sphäroides liegt, weicht nicht merklich ab von der Anziehung einer Schale, die äufserlich von einer ähnlichen Oberfläche begränzt ist und eine mittlere Dichtigkeit hat, die gleich ist der mittleren Dichtigkeit des aufserhalb des Sphäroids liegenden Meeres und Landes.

Wird diese angenommen, so lassen sich die beiden schon gegebenen Thatsachen folgendermafsen aufstellen.

$$\delta = \frac{19201}{19200}\left(1+\frac{h}{r}\right)\Delta \ldots (1); \quad \Delta = \left(1+\frac{3h}{r}\right)\delta + \frac{3h}{r}\varrho \ldots (2)$$

In diesen Gleichungen bezeichnet:

Δ die mittlere Dichtigkeit der gesammten Erde

δ die mittlere Dichtigkeit desjenigen Theils, der von dem durch den Boden des Schachts gehenden Sphäroid eingeschlossen wird

ϱ die mittlere Dichtigkeit des Landes und Meeres oberhalb des Schachtbodens

$\frac{h}{r}$ das Verhältnifs der Tiefe des Schachts zum Radius der Erde.

Digitized by Google

Angenommen die Tiefe des Schachtes sey 1260 (engl.) Fuſs und der Radius der Erde 4000 (engl.) Meilen, haben wir $\frac{h}{r}=\frac{1}{16762}$. Eliminirt man δ aus den Gleichungen (1) und (2) und substituirt diesen Werth von $\frac{h}{r}$, so findet man:

$$\Delta=\frac{1440}{541}\varrho \ldots (3).$$

Um ϱ zu finden benutze ich folgende Thatsachen: Nach Humboldt beträgt die mittlere Höhe der Continente über dem Meeresspiegel 1000 (engl.) Fuſs, und nach Rigaud verhält sich die Oberfläche des Landes zu der des Meeres wie 1 : 2,815. Nehmen wir nun die mittlere Dichtigkeit des Landes zu 2,75 an, und denken uns, da der Boden des Schachts 1200 Fuſs unter dem Meeresspiegel liegt, Land und Wasser zu einer einzigen Schicht von 1200 Fuſs Dicke vermischt, deren mittlere Dichte durch δ bezeichnet sey, so haben wir

$$2200\times l\times 2{,}75+1200\times w\times 1=1200(w+l)\varrho,$$

worin w das Areal des Wassers und l das des Landes bezeichnet. Setzen wir dafür ihre Werthe, so erhalten wir endlich

$$\varrho=2{,}059 \ldots (4)$$

und wenn dieses ϱ in (3) substituirt wird,

$$\Delta=5{,}480 \ldots (5).$$

Dieſs Resultat stimmt sehr gut mit den besten, an der Torsionswaage angestellten Versuchen.

XII. *Ueber die thermo-elektrische Stelle des Aluminiums; vom Prof. W. Thomson.*

(*Report of the Brit. Assoc. for the advanc. of Science, Glasgow* 1855. *Notices p.* 20.)

Der Verfasser durch den Baron Liebig in den Stand gesetzt, Versuche mit einem Aluminiumstabe zu machen, um

Digitized by Google

dessen thermo-elektrichen Eigenschaften zu untersuchen, hat gefunden, dafs derselbe Ströme giebt, wenn seine Enden ungleiche Temperaturen haben und durch umgewickelte Drähte von Kupfer, Blei, Zinn oder Platin mit einem Galvanometer verbunden werden. Nach der Richtung dieser Ströme liegt das Aluminium in der thermo-elektrischen Reihe auf Seite des Wismuths (*lies, in the thermo-electric series, on the side towards Wismuth, of Tin, Lead, Copper and a certain Platinum wire* (P_2)*; and, on the side towards Antimony, of another platinum wire* (P_3). Sie haben, bei höheren und niederen Temperaturen der Verbindungsstellen des Aluminiums mit den anderen Metallen, gleiche Richtung, man mag den Stab durch eine Weingeistlampe so stark erhitzen, dafs er kaum mit der Hand anzufassen ist, oder nirgends eine höhere Temperatur als die der Atmosphäre geben und an einem Ende durch mit Aether befeuchtete Baumwolle abkühlen. Mit Berücksichtigung der Resultate früherer Versuche, welche der Verfasser mit verschiedenen Metallen, namentlich mit drei, wahrscheinlich durch chemische Reinheit von einander abweichenden Arten von Platindraht (P_1, P_2, P_3) anstellte, zieht er den Schlufs, dafs bei Temperaturen von 10° bis 32° C. die folgende Ordnung rücksichtlich der thermo-elektrischen Eigenschaften bestehe: Wismuth, P_3, Aluminium, Zinn, Blei, P_2, Kupfer, P_1, Zink, Silber, Kadmium, Eisen. Da er gefunden, dafs ein Messingdraht, mit dem er experimentirte, neutral ist gegen P_3 bei — 10° C. und gegen P_2 bei 38°, so schliefst er, dafs das Aluminium bei einer gewissen Temperatur zwischen — 10° und 38° neutral seyn müsse gegen Messing oder P_3. Er beabsichtigt, diefs künftig näher zu untersuchen.

Digitized by Google

XIII. *Ueber das Maximum-Thermometer von Negretti und Zambra.*

Unter Vorzeigung eines Exemplars von diesem Instrument in d. Klassensitzung d. Berl. Akad. vom 3. März d. J. hat Prof. Dove folgende Notiz über dasselbe gegeben.

Die Maxima-Thermometer, bei welchem ein aufserhalb des Quecksilbers befindlicher Stift durch das sich ausdehnende Quecksilber verschoben wird, entsprechen ihrem Zweck deswegen auf eine ungenügende Weise, weil bei dem Transport sehr leicht der Stift in das Quecksilber hineingeht, und aufserdem, selbst wenn die Quecksilberfläche durch einen Glasstift oder ein gläsernes Röhrchen von dem beweglichen Stift getrennt ist, doch in der Regel nach längerem Gebrauch der Stift nicht losreifst oder das Quecksilber sich bei ihm vorbeidrängt. Die Thermometer von Negretti und Zambra sind dicht über der Kugel rechtwinklich umgebogen, und in der Umbiegungsstelle befindet sich ein mit umgebogener und dadurch fest geklemmter Glasstift, welcher einen sehr dünnen Kanal für das sich ausdehnende Quecksilber übrig läfst. Bei horizontaler Stellung des Instruments trennt sich, wenn die Wärme abzunehmen beginnt, das Quecksilber an dieser Stelle, so dafs man die Ablesung des Maximums später unmittelbar am Ende des getrennten Quecksilberfadens erhält. Neigt man nun das Instrument, so dafs die Kugel nach unten zu stehen kommt, und giebt ihm eine kleine Erschütterung, so vereinigt sich der getrennte Faden mit dem Quecksilber in der Kugel. Das Instrument kann aus dem Grunde, weil hier kein Stift bewegt wird, eine viel kleinere Kugel erhalten als die gewöhnlichen Maxima-Thermometer. Es ist daher in jeder Beziehung im Vortheil gegen die gewöhnliche Construction (Monatsb. 1855, S. 142).

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

Digitized by Google

1856. ANNALEN No. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XCIX.

I. *Versuche über Filtrationsgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten durch thierische Membran;* von *Dr. Wilibald Schmidt,*

Gymnasiallehrer zu Plauen im Voigtlande.

Die Versuche, welche von Brücke, Ludwig, Jolly, Vierordt, Buchheim und Anderen bisher über Endosmose veröffentlicht worden sind, beschäftigen sich ausschliefslich mit dem Falle, dafs die Flüssigkeiten zu beiden Seiten der Membran unter gleichem Drucke stehen, oder doch dafs der Unterschied des Druckes nur unbedeutend und nicht weiter berücksichtigt worden ist. Von den Resultaten derselben hat man mannichfache Anwendungen gemacht auf die Erklärung der Säftebewegung in den Organismen. Nun giebt es aber in den letzteren viele Punkte, wo Flüssigkeiten durch eine Membran in endosmotische Wechselwirkung treten, von denen die eine einem stärkeren Drucke unterliegt, als die andere. Es läfst sich daher die Aufgabe, ausgedehnte Versuchsreihen über die endosmotischen Erscheinungen auch für den Fall gröfserer oder geringerer Druckdifferenzen anzustellen, um so weniger abweisen, als man über die Theorie der Endosmose noch keinesweges einig ist und daher nicht vermag, die Erscheinungen für den Fall von Druckdifferenzen *a priori* vorherzusagen. Bevor jedoch diese Aufgabe gelöst werden kann, ist es nöthig zu prüfen, in wie weit in solchem Falle die Membran, auch abgesehen von der endosmotischen Wirkung, von den Flüssigkeiten durchdrungen wird, also *die Filtration von Flüssigkeiten durch thierische Membran in Folge mechanischen Druckes* zu untersuchen. Dieser Gegen-

Digitized by Google

stand hat auch abgesehen davon, dafs er die naturgemäfse Vorbereitung zu der Untersuchung der Endosmose bei Druckdifferenzen ist, sein Interesse in sofern, als einerseits auch Erscheinungen einfacher Filtration im Körper vorkommen mögen, wie z. B. Ludwigs bekannte Hypothese über die Harnbildung auf angenommene Verhältnisse der Filtration Bezug nimmt, andererseits aber eine Untersuchung der Filtration möglicherweise zu Aufschlüssen über das Molecularverhalten der Flüssigkeiten gegen die Wände der Membran führt. Es kömmt aber hierbei vornehmlich zweierlei in Betracht: die Abhängigkeit der *Filtrationsgeschwindigkeit* von mannichfachen Bedingungen und ein etwaiger *Concentrationsunterschied zwischen dem Filtrate und der ursprünglichen Flüssigkeit*, wenn diese feste Bestandtheile enthielt.

Im Jahre 1853 bis Ostern 1854 nun, wo ich in Bautzen angestellt war, ward ich durch den dortigen Hrn. Medicinalrath Dr. Reinhard angeregt, in Verbindung mit ihm Versuche über Filtration durch thierische Membran anzustellen. Uns beschäftigte damals die zweite der eben genannten Fragen, ob nämlich beim Durchgange von Auflösungen durch thierische Membran das Filtrat einen andern Concentrationsgrad zeige, als die ursprüngliche Flüssigkeit. Darauf hin wurde denn auch unser Versuchsapparat construirt. Einer Flasche, die in der Nähe ihres kreisrunden Bodens 0,06 Meter Durchmesser hielt, wurde der Boden abgesprengt und über den abgeschliffenen Glasrand eine Membran gespannt. Durch den Kork der Flasche wurde luftdicht eine Glasröhre von 0,4 Meter bis 2 Meter Länge bis in die Nähe der Membran geführt. Das andere Ende der Glasröhre wurde durch einen Kautschuckschlauch mit dem Hahne eines Mariotte'schen Gefäfses in Verbindung gesetzt. Von diesem aus wurde die Glasröhre und der untere Theil der Flasche, soweit die Luft durch die Röhre entweichen konnte, mit einer gewissen Lösung gefüllt und diese sodann unter dem betreffenden Drucke durch die Membran filtrirt; endlich der Gehalt des Filtrats mit dem

Digitized by Google

der ursprünglichen Flüssigkeit verglichen. Enthielten die Lösungen Salze oder Zucker, so zeigte sich, dafs je mehr dafür gesorgt war, dafs die Membran anfänglich völlig trocken war, dafs die Verdunstung verhütet und die Analyse der Flüssigkeiten genau war, desto mehr der Procentgehalt des Filtrates mit dem der ursprünglichen Lösung übereinstimmte. Hiervon unterscheiden sich jedoch Auflösungen von arabischem Gummi und von Eiweifs, welche merkbar weniger concentrirte Filtrate geben, obwohl die Lösungen zuvor, jene wiederholt durch Leinwand, diese durch Papier filtrirt waren. Auch schien die Abweichung des Filtrates von der ursprünglichen Flüssigkeit bedeutender zu seyn bei gröfserem Drucke und bei höherer Temperatur. Inzwischen hatte der andere Punkt der Untersuchung unsere Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, nämlich die Abhängigkeit der Filtrationsgeschwindigkeit von Druck, Temperatur und Beschaffenheit der Lösung, und diesen Gegenstand verfolgte ich nach meinem Weggange von Bautzen zunächst allein weiter. Nachdem ich denselben zu einem gewissen Abschlusse gebracht habe, will ich daher unter Vorbehalt der Publikation von Versuchen über die chemische Beschaffenheit der Filtrate im Folgenden einige Versuchsreihen über die Filtrationsgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten durch thierische Membran mittheilen und zwar wird, nachdem zuvor über den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft von diesem Gegenstande berichtet und die Einrichtung des Apparates, sowie gewisse bei den Versuchen zu beobachtende Mafsregeln dargelegt worden sind, zuerst der Einfluſs der Temperatur, sodann der des Druckes, endlich der der chemischen Beschaffenheit der Flüssigkeit auf die Filtrationsgeschwindigkeit erörtert werden. Für die Versuche, welche aus der Zeit meiner mit Hrn. Dr. Reinhard gemeinschaftlich geführten Untersuchung stammen, werden unsere beiden Namen als Beobachter angegeben seyn, die ohne den Namen des Beobachters angeführten Versuche, sind von mir allein angestellt.

Digitized by Google

§. 1. Literarischer Bericht.

Ueber die Filtrationsgeschwindigkeit von Wasser und verschiedenen Lösungen durch Capillarröhren existiren bisher hauptsächlich die an folgenden Stellen verzeichneten Versuche:

Dubuat, *Principes d'hydraulique* 1796, *t. II. p.* 9 der *ed.* von 1816.

Gerstner, Gilb. Ann. V. 1800, S. 160.

Girard, *Mémoire sur le mouvement des fluides dans les tubes capillaires et l'influence de la température sur ce mouvement, Mém. de l'Inst.* 1813—1815.

Girard, *sur l'écoulement linéaire de diverses substances liquides par des tubes capillaires de verre, Mém. de l'Inst.* 1816 *p.* 187.

Hagen, Pogg. Ann. XLVI, S. 423.

Poiseuille, *Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres, Mém. prés. de l'Inst. math. et phys. IX, p.* 433. 1846. Hierüber Commissionsbericht: *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, VII, p.* 50; Pogg. Ann. LVIII, S. 424.

Poiseuille, *Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides de nature différente dans les tubes de très-petits diamètres, Ann. de Mém. et de phys. Ser. III. XXI. p.* 76.

Poiseuille, *Recherches sur l'écoulement des liquides, considéré dans les capillaires vivants. Compt. rend.* 1843, *t. XVI, p.* 60.

Dubuat hat im Ganzen nur fünf Versuche über den Ausflufs von Wasser durch Capillarröhren bei 3°, 30°, 36°, 55°, 56° R. angestellt und drei über den Ausflufs von Salzwasser bei 3°, 10° und 11°, aus welchen er das Resultat zieht, dafs die Ausflufsgeschwindigkeit sich mit der Annäherung an den Gefrierpunkt vermindert, und dafs Salzwasser weniger schnell fliefse, als süfses Wasser. Ausgedehnter sind die Versuche von Gerstner, welcher mit

Digitized by Google

Anwendung von sechs verschiedenen Capillarröhren destillirtes Wasser durch solche aus einem Behälter mit abnehmendem Wasserstand ausfliefsen läfst, bei Temperaturen von 1° bis 40°. Seine beiden ersten Röhren haben bei einer Länge von 893^{mm},3, eine Weite von 1^{mm},816 und 3^{mm},611, die dritte und vierte bei einer Länge von 262^{mm},6, eine Weite von 1^{mm},896 und 3^{mm},224, die fünfte also 213^{mm},8 lang und 3^{mm},681 weit, die sechste 1705^{mm},5 lang und 5^{mm},414 weit. Er wurde durch seine Versuche hauptsächlich zu dem Schlusse geführt, dafs das Wasser bei verschiedenen Temperaturen mehr oder weniger flüssig sey und dafs diese Aenderung der Flüssigkeit in der Nähe des Gefrierpunktes am beträchtlichsten und übrigens der Art sey, dafs die Ausflufsgeschwindigkeit bei einem gewissen von Länge und Durchmesser der Capillarröhren abhängigen Temperaturgrade ein Maximum erreiche. Doch mufs zu diesen Ergebnissen, welche theilweise denjenigen der späteren Forscher zu widersprechen scheinen, bemerkt werden, dafs unter allen gebrauchten Röhren nur eine einzige ist, die erste, welche rücksichtlich ihres Durchmessers und ihrer Länge in das Bereich derjenigen Capillarröhren gehört, für welche diese späteren Forscher ihr Gesetz aufgestellt haben, und dafs bei dieser sich auch ein Maximum der Geschwindigkeit für eine gewisse Temperatur nicht, sondern vielmehr ein fortwährendes Steigen derselben mit der Temperatur eingestellt hat. Girard fand nämlich durch seine zahlreichen Versuche, dafs zunächst jede Capillarröhre eine von ihrem Durchmesser abhängige Länge erreicht haben, müsse, damit die Geschwindigkeit dem Drucke einfach proportional sey; hat nun die Röhre diese genügende Länge, so nimmt die Geschwindigkeit mit wechselnder Temperatur fortwährend zu in dem Grade, dafs für Temperaturdifferenzen von 0 bis 86° das Verhältnifs der Geschwindigkeiten 1 : 4 ist; dagegen wachsen unterhalb jener Gränzen der Länge die Ausflufsmengen zwischen denselben Temperaturgränzen häufig nur nach dem Verhältnifs 5:6. In seiner zweiten Abhandlung theilt Girard Versuche mit, welche

Digitized by Google

die vom Wasser verschiedene Ausflufsgeschwindigkeit gewisser Mischungen von Alkohol und Wasser, ferner von Zuckerlösungen, Terpentinöl, Weinessig und einiger Salzlösungen für verschiedene Temperaturgrade beweisen.

Mit gröfster Genauigkeit und unter sorgfältiger Erwägung aller auf die Erscheinung einwirkender Umstände sind Girard's Versuche von Poiseuille in den beiden ersten der obengenannten Abhandlungen wiederholt. Die Versuchsweise ist im Allgemeinen so, dafs die horizontal gestellte Capillarröhre an ein Gefäfs angeschraubt ist, welches eine kugelförmige Erweiterung trägt, an die oben und unten eine enge Röhre mit Index gränzt. Die obere Röhre setzt sich in ein System anderer Röhren fort, von denen eine zu einer Compressionsluftpumpe, eine andere zu einem Manometer führt. Das Gefäfs wird anfänglich bis über den oberen Index mit der zu filtrirenden Flüssigkeit gefüllt; dieselbe strömt dann unter einem beliebigen durch die Pumpe erzeugten und durch das Manometer gemessenen Druck aus, während die Capillarröhre nebst der kugelförmigen Erweiterung in Wasser von constanter Temperatur taucht. Man beobachtet die Zwischenzeit zwischen den beiden Momenten, wo der Flüssigkeitsstand den obern und untern Index erreicht. Poiseuille prüft zunächst in 217 Versuchen die Ausflufsgeschwindigkeit des destillirten Wassers bei constanter Temperatur von 10° C. aber bei verschiedenen Druckhöhen von 24 bis 775^{mm} Quecksilber und bei verschiedenen Längen von sechs Röhren verschiedener Weite. Hieran schliefsen sich 40 mit 4 der bereits gebrauchten Röhren bei gleichem Drucke angestellte Versuche über die Abhängigkeit der Ausflufsgeschwindigkeit von der Temperatur, wobei die letzte von 0°,5 in der Regel von 5 zu 5° bis 45° gesteigert wird. Diese Versuche führen bei grofser gegenseitiger Uebereinstimmung zu dem Resultate, dafs die Quantität Q destillirten Wassers, welche in einer Sekunde durch eine capillare Glasröhre fliefst, gemessen nach Cubikmillimetern, durch die Formel bestimmt wird:

$$Q = 1836{,}724\,(1 + 0{,}0336793\,T + 0{,}0002209936\,T^2)\frac{PD^4}{L}$$

Digitized by Google

wo T die Temperatur, P den Druck nach Millimeter Quecksilber von 10°, D den Durchmesser, L die Länge der Capillarröhre nach Millimeter bedeutet. Hierbei wird jedoch vorausgesetzt, dafs die Länge der Capillarröhre nicht unter einer gewissen Gränze sey, welche von der Weite derselben in der Weise abhängt, dafs je kleiner der Durchmesser ist, eine desto geringere Länge erforderlich ist, damit sie jenem Gesetze genüge. Für kürzere Röhren nimmt die Geschwindigkeit langsam zu, als im einfachen Verhältnifs des Drucks [1]) und langsamer, als im umgekehrten Verhältnifs der Länge; auch ist nur für Röhren, deren Länge in der genannten Beziehung genügt, die Richtigkeit des Gesetzes der Durchmesser geprüft und der von der Temperatur abhängige trinomische Factor berechnet worden, welcher letztere, wie man sieht, ein fortwährendes Steigen der Geschwindigkeit mit der Zunahme der Temperatur anzeigt. Zur Beurtheilung der nothwendigen und genügenden Länge der Röhren bei verschiedenen Weiten dient die folgende Tabelle: Die erste Rubrik derselben enthält den Durchmesser der gebrauchten Röhren, in der zweiten findet man die letzte Länge, bei welcher sie nach allmählicher Verkürzung nach dem Gesetze der Proportionalität der Ausflufsgeschwindigkeit mit dem Drucke genügte, in der dritten die erste Länge, bei welcher sie nach weiterer Verkürzung demselben nicht mehr genügt.

1.	2.	3.
mm	mm	mm
0,6533	383,825	200
0,1417	51,1	25,55
0,1134	23,575	9,00
0,0835	10,15	6,025
0,0434	9,95	3,35
0,02966	2,1	

1) In diesem Punkte findet sich in dem Commissionsberichte *Ann. de chim. et de phys. p.* 57 ein Irrthum, welcher auch in Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 431 übergegangen ist, indem es dort heifst, dafs unterhalb jener Gränze der Länge die Ausflufsgeschwindigkeit rascher als der Druck zunehme.

Digitized by Google

Ohne auf die Abhandlung von Hagen weitläufig einzugehen, will ich bemerken, dafs er auf 24 Versuche gestützt eine Formel gefunden hat, welche wegen der weiteren Röhren neben den ersten Potenzen von der Druckhöhe und der Ausflufsgeschwindigkeit noch das Quadrat der letzteren enthält, welche aber, wenn man diefs Glied ausläfst mit der von Poiseuille gegebenen im Wesentlichen gut übereinstimmt; sie lautet nach Reduction der betreffenden Gröfsen auf die von Poiseuille gebrauchten Mafseinheiten.

$$Q = 1818{,}0\,(1 + 0{,}036384\,T + 0{,}000523\,T^2)\,\frac{PD^4}{L}$$

(Vergl. *Repert. de Phys. Vol. VII, p.* 135.)

In der zweiten seiner oben genannten drei Abhandlungen, *Ann. de chim. et de phys. Vol. XXI, p.* 76, theilt Poiseuille Versuche mit über die Ausflufsgeschwindigkeit verschiedener Auflösungen aus capillaren Glasröhren. Die Methode ist der vorigen analog, indem er unter dem gleichen Drucke und bei gleicher Temperatur dieselben Volumina von Wasser und der betreffenden Lösung durch dieselbe fliefsen läfst. Er findet, dafs den Ausflufs beschleunigende Stoffe sind: Jod- und Bromkalium, salpetersaures Kali und Ammoniak, Salmiak und Chlorkalium, Cyankalium und essigsaures Ammoniak. Ohne Einflufs auf die Geschwindigkeit erscheinen Jodnatrium und Jodeisen, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid. Unter den vielen verzögernd wirkenden Stoffen will ich nur das salpetersaure Natron, Chlornatrium und schwefelsaure Natron anführen; auch enthält die an ersterer Stelle genannte Abhandlung Poiseuille's eine Versuchsreihe über die Ausflufsgeschwindigkeit verschiedener Mischungen von Alkohol und Wasser, nach welcher Alkohol den Ausflufs verzögert und zwar ein Minimum der Geschwindigkeit mit dem Mischungsverhältnifs 73,512:86,487 von Alkohol zu Wasser zusammenfällt. Sämmtliche Versuche sind nahe bei derselben Temperatur angestellt und also nicht, wie diefs von Girard geschehen, die Zunahme der Ausflufsgeschwindigkeit

Digitized by Google

mit der Temperatur auch für andere Substanzen, als Wasser, ermittelt.

In der dritten der genannten Abhandlungen *Compt. rend. etc.* endlich giebt Poiseuille zunächst den Nachweis, dafs die Flüssigkeit sich in einem Kanale bewege, welcher durch die an den innern Wänden der Röhre durch Affinität haftende Flüssigkeit gebildet wird; denn es ist für die Geschwindigkeit ohne Einfluſs, ob die innere Wand der Capillarröhre durch eine matte Schicht von Schellack rauh, oder ob sie durch sanfte Erwärmung und Schmelzung des Lacks geglättet ist. Hierauf zeigt er, dafs dieselben Lösungen, welche durch Glasröhren langsamer oder schneller flieſsen als Wasser, dasselbe auch durch die Capillargefäſse eines todten thierischen Körpers thun. Er treibt zu dem Ende durch die Hauptarterie des betreffenden Organs eines durch Verblutung gestorbenen Thieres zuerst so viel Serum, bis alle Blutkügelchen verschwunden sind, und läſst, nachdem alles die umgebende Temperatur angenommen hat, unter dem Drucke von 1835^{mm} der Flüssigkeit ein gewisses Volumen (90 bis 100^{cc}) Serum, darauf aber ein gleich groſses Volumen einer Auflösung des betreffenden Stoffes in Serum durchflieſsen und beobachtet die dazu erforderlichen Zeiten. Dergleichen Versuche hat er im Ganzen vier angestellt: essigsaures Ammoniak, durch die Niere eines Hundes getrieben, beschleunigt bei einer Concentration von 1 : 75 nach dem Verhältnifs 157 : 188; salpetersaures Kali, durch den Schenkel eines Hundes, beschleunigt bei einer Concentration von 1 : 100 im Verhältnifs 50 : 63; Alkohol, durch den Schenkel eines Hundes, verzögert bei einer Mischung von 1 : 100 nach dem Verhältnifs 81 : 70 und salpetersaures Kali, durch die Leber eines Hundes, beschleunigt bei einer Concentration von 1 : 100 nach dem Verhältnifs 270 : 296. Man mufs freilich bemerken, dafs diese Differenzen der Ausflufsgeschwindigkeit bei den Versuchen mit organischen Capillarröhren weit bedeutender sind, als bei den Versuchen mit Glasröhren; denn bei den letzteren beträgt die Beschleunigung des

Digitized by Google

essigsauren Ammoniaks in der Concentration 2 : 100 nur 7345 : 7418 = 157 : 158,6, für salpetersaures Kali in der Concentration 1 : 100 nur 541 : 564 = 50 : 52,1; die Uebereinstimmung ist also nur eine qualitative, nicht eine quantitative. Endlich läfst Poiseuille dergleichen Lösungen durch die Capillargefäfse eines lebenden Thieres fliefsen, und findet auch für diesen Fall wenigstens eine qualitative Uebereinstimmung mit den Versuchen an Glasröhren. Das Verfahren, welches er dabei beobachtet, ist folgendes: In eine der Drosseladern injicirt er eine sehr verdünnte Lösung eines durch Reagentien leicht erkennbaren Salzes und untersucht dann das an der entgegengesetzten Drosselader von 5 zu 5 Sekunden gesammelte Blut; so findet er die normale Circulationsgeschwindigkeit des Bluts; nach ein bis vier Tagen aber injicirt er bei demselben Thiere nebst derselben Salzlösung einen Körper, dessen Einfluſs auf die Circulationsgeschwindigkeit eben geprüft werden soll. Die normale Circulation dauerte nach solchen Versuchen bei einem Pferde 25″ bis 30″; nach Injection von essigsaurem Ammoniak (6 : 100) 18″ bis 24″, nach Injection von Alkohol (350 : 100) 30″ bis 45″; bei einem andern Pferde dauert die normale Circulation 30″ bis 34″, nach Injection von salpetersaurem Kali (1 : 100) 20″ bis 25″.

Sind nun diese Versuche über Filtration durch Capillargefäfse thierischer Körper schon der Natur der Sache nach gröfserer Genauigkeit nicht fähig, so scheint der Gegenstand auch insofern eine erweiterte Betrachtung zu verdienen, als das Verhalten beim Durchdringen der Flüssigkeit durch die verschwindend kleinen Capillarräume thierischer Membranen von Interesse ist.

Die folgenden Versuche über die Filtrationsgeschwindigkeit durch thierische Membranen stellte ich sämmtlich in der Weise an, daſs ich die Flüssigkeit unter einem gewissen Drucke durch eine Membran dringen lieſs und die Menge des in gewisser Zeit Abgetropften wog. Zu diesem Verfahren des Abwägens der Durchflufsmenge: anstatt wie Poiseuille den Stand der Flüssigkeit oberhalb der Mem-

Digitized by Google

bran zu beobachten, war ich genöthigt, weil eine allmählich wachsende Ausbuchtung der Membran auf diesen Stand ebenso eingewirkt hätte, als wenn die Flüssigkeit schneller abgeflossen wäre,

§. 2. Schwierigkeiten der Untersuchung und Einrichtung des Apparates.

Zunächst überzeugte ich mich durch einige Versuche, dafs sich die Ausflufsgeschwindigkeit im Lauf des Versuchs unter übrigens sich gleichbleibenden Umständen zu vermehren pflegt, wahrscheinlich in Folge allmählicher Erweiterung der Poren. Hierfür kann folgender Versuch zum Beweise dienen:

Versuch vom 29. Juni 1853. Membran: Kalbsblase, Druckhöhe 2,51 M.; Flüssigkeit: Kochsalzlösung von 12,36 Proc. Beobachter: Reinhard und Schmidt.

Filtrations-		Filtrations-		Filtrations-	
Zeit.	Menge.	Zeit.	Menge.	Zeit.	Menge.
5′	5,12^{gr}	10′	13,93^{gr}	1^{h}	90,47^{gr}
5	6,11	10	14,25	1	93,45
5	5,51	10	13,76	1	87,61
5	6,28	30	44,52	1	110,78
5	6,45	30	45,34	1	110,75
5	6,71				

Aehnliches zeigt sich bei den verschiedensten Membranen, die Aenderung der Durchlässigkeit war aber geringer beim Dünndarm, am geringsten beim Herzbeutel von Rind, daher solcher bei den späteren Versuchen genommen zu werden pflegte. Auch war diese Aenderung vom Anfang herein geringer, wenn die Filtration sofort nach dem Ueberspannen der Membran begann, oder wenn die Membran wenigstens, falls sie in aufgespanntem Zustande getrocknet war, lange Zeit hindurch (etwa einen Tag) vor Anfang des Versuches wieder aufgeweicht war.

Ferner war die Filtrationsgeschwindigkeit von der Dicke, Spannung und sonstigen speciellen Beschaffenheit jedes

Digitized by Google

einzelnen Membranstückes in hohem Grade abhängig, so dafs mehre nebeneinanderliegende Stücke derselben Blase oder desselben Darmes, nach vorhergegangener möglichst gleichmäfsiger Behandlung, Resultate gaben, die bis auf das Dreifache von einander abwichen; und wenn ich z. B. von zwei solchen Stücken unter Anwendung derselben Kraft das eine mit der glatten, Schleimhautfläche, das andere mit der rauhen, Zellgewebsfläche, über das Gefäfs spannte, so gab das erstere, welches sich dabei straffer ausdehnen liefs, eine bis über das Zehnfache gröfsere Durchflufsmenge. Hiervon ein Beispiel.

Versuche vom 17., 18. und 19. December 1853.

Beobachter: Reinhard und Schmidt.

A_1, A_2, A_3, A_4 bedeuten vier Stücke derselben Schweinsblase, von denen A_1 und A_3 mit der glatten Fläche, A_2 und A_4 mit der rauhen Fläche übergespannt sind; der Druck war jedesmal 2,27 M. Wasser, die Flüssigkeit destillirtes Wasser. Die Zahlen geben die aufeinander folgenden Durchflufsmengen nach je einer Stunde an.

A_1	A_2	A_3	A_4
19,7	0,61	5,12	0,15
29,58	2,20	10,66	0,85
30,52	2,48	10,77	1,05
32,10	2,70	11,0	1,18
32,72	3,02	11,29	1,16
		11,57	1,42
		11,75	1,37
		11,87	1,40

Dafs in der That dieser auffällige Unterschied der Filtrationsmenge nicht in einer innern Structur der Membran, sondern nur in der gröfsern oder geringeren Ausdehnung derselben seinen Grund hat, geht hervor aus dem

Versuch vom 27. Mai 1856.

Digitized by Google

Ich legte ein Stück Schweinsblase zuerst mit der rauhen Fläche über das in der Nähe des Randes mit einem Falze versehene Gefäfs, ohne es im mindesten auszudehnen; band es mit einem starken um den Falz geschlungenen Faden fest und untersuchte die Filtrationsmenge bei 1.720 M. Druck; sodann löste ich den Faden und die Membran, wobei ich dafür sorgte, dafs die im Falze angetrockneten Stellen völlig wieder aufgeweicht waren, legte dieselbe Membran mit der glatten Schleimhautfläche über das Gefäfs und band sie in der Weise fest, dafs der Faden genau wieder die vorigen Stellen berührte und also derselbe Theil der Membran der Filtration unterlag; endlich wechselte ich auf dieselbe Weise nochmals mit der Richtung der Membran; die Temperatur war constant 18°,5 C. Im folgenden sind die beobachteten Filtrationsmengen enthalten:

Schleimhautfläche nach unten.		Schleimhautfläche nach oben.		Schleimhautfläche nach unten.	
3^h 8′–3^h 18′	5,45gr	3^h 44′–54′	6,14gr	4^h 21′–31′	8,55gr
3 20–3 25	3,00	56–61	3,12	33–38	4,53

Es bedurfte auch besonderer Vorsicht, wenn man selbst bei mehrmaliger Benutzung desselben Membranstücks, welches inzwischen aufgespannt geblieben war, von der nur annähernd gleichen Beschaffenheit desselben versichert seyn wollte; namentlich zeigte sich die Geschwindigkeit jedesmal auffallend vermindert, wenn ich die Membran nach Beendigung eines Versuches in aufgespanntem Zustande trocknen liefs und später zu einem zweiten Versuche benutzte. Nur bisweilen und sehr allmählich wurde die vorige Filtrationsgeschwindigkeit wieder erreicht. In der folgenden Tabelle bedeuten B_1 und B_2 zwei Stücke derselben Schweinsblase, von denen B_1 mit der glatten, B_2 mit der rauhen Fläche übergespannt war; unter *a* sind die Durchflufsmengen der aufeinander folgenden Stunden vom 7 Jan. 1854, unter *b* diejenigen vom 9 Jan. aufgeführt. Der Druck war jedesmal 2,270 M., die Flüssigkeit destillirtes Wasser. Beobachter: Reinhard und Schmidt.

Digitized by Google

a	b	a	b
B_1	B_1	B_2	B_2
5,78gr	2,45	0,10	3,42
10,72	4,92	0,68	5,60
11,35	5,88	2,05	5.98
12,18	6,86	4,45	6,32
12,65	7,15	5,40	6,82
13,12		5,83	

Dagegen war die Filtrationsmenge immer bedeutend und bis auf das Dreifache vermehrt, wenn die Membran von einem unmittelbar vorhergehenden Versuche noch feucht und weich war, und bei einer neuen Füllung des Apparats die Flüssigkeit von beträchtlicher Höhe herabgeflossen, oder durch Drücken an dem Verbindungsschlauche die in demselben enthaltenen Luftblasen entfernt worden waren.

Aus den beschriebenen Umständen geht hervor, dafs, wenn es darauf ankam, die Abhängigkeit der Filtrationsgeschwindigkeit vom Drucke, der Temperatur und der chemischen Beschaffenheit der Flüssigkeit zu prüfen, man sich zu vergleichenden Versuchen nothwendig derselben Membran bedienen mufste, welche man in unmittelbarer Aufeinanderfolge den verschiedenen Bedingungen aussetzt, während alles Andere inzwischen möglichst unverändert bewahrt wurde und dafs sodann jedesmal unter Wiederherstellung der anfänglichen Bedingungen ein Controleversuch anzustellen war, durch den man sich überzeugte, inwieweit die Membran unverändert geblieben sey. Namentlich förderlich zeigte sich bei dem häufigen Füllen des Apparats unter Beibehaltung derselben Membran folgende Einrichtung des Apparates.

Die Membran spannte ich über eine kreisförmige, am Rande mit einem Falze versehene Zinnplatte von 70mm Durchmesser, welche in der Nähe von zwei gegenüberstehenden Punkten des Umfangs mit zwei Löchern, 6mm im Durchmesser, durchbohrt und hier nach der von der Membran abgewendeten Seite mit 25mm langen Ansatzröhren versehen war. An jede dieser beiden Röhren band ich

Digitized by Google

einen Kautschuckschlauch von etwa 2,5 M. Länge; der erste hiervon führte zum Hahne eines Mariotte'schen Gefäfses; die durch ein kurzes Glasrohr gebildete Mündung des zweiten erhob ich bis zu einer der beabsichtigten Druckhöhe etwa gleichen Höhe über die an einem Henkel aufgehangene Zinnplatte. Während nun das Mariotte'sche Gefäfs sich anfänglich nur wenig höher als die Membran befand, öffnete ich den Hahn und füllte so den ersten Schlauch nebst dem durch die Ausbuchtung der Membran gebildeten Raum zwischen der letzteren und der Zinnplatte, wobei die Luft aus dem ersten Schlauche durch den zweiten entwich; darauf erhob ich das Mariotte'sche Gefäfs allmählich über die Platte bis zu der gewünschten Druckhöhe, wobei sich der zweite Schlauch gleichfalls anfüllte. Tropfte nun, was bei dem beschriebenen Verfahren regelmäfsig erfolgte, die Flüssigkeit am Ende des zweiten Schlauches fortwährend mit gleichmäfsiger Geschwindigkeit ab, während dasselbe nur 1 bis 2 Millimeter tiefer stand als das Ende der Röhre im Mariotte'schen Gefäfs, so war diefs ein Zeichen, dafs die Schläuche keine Luftblasen enthielten und die beabsichtigte Druckhöhe erreicht war, im entgegengesetzten Falle entfernte ich die in der Regel im ersten Schlauche enthaltenen Luftblasen nicht durch Drücken am Schlauche, sondern dadurch, dafs ich die Mündung des zweiten Schlauchs auf kurze Zeit beträchtlich tiefer stellte, so dafs die schnell abfliefsende Flüssigkeit die Luft mit sich führte. Die Membran befand sich, wo es auf Untersuchung der Filtrationsgeschwindigkeit ankam, aus dem oben erwähnten Grunde bei Aufstellung des Apparates im feuchten, erweichten Zustande. Die zu filtrirende Flüssigkeit wurde jedesmal unmittelbar zuvor durch Papier filtrirt, um sie von allen mechanisch beigemengten Theilen zu reinigen.

Die durchgedrungene Flüssigkeit wurde regelmäfsig in einem untergestellten Gefäfse gesammelt, in welcher dieselbe abtropfte. Allerdings hätte nämlich die Temperatur der Membran gleichmäfsiger erhalten werden können, wenn die letztere auch an ihrer unteren Seite mit Flüssigkeit

Digitized by Google

umgeben gewesen wäre, und in einem Falle, wo es auf diesen Umstand vorzugsweise ankam, benutzte ich diese Methode. Dafs es für die Filtrationsmenge in Wasser gleichgültig war, ob die Membran in Wasser taucht, oder von Luft umgeben war, zeigt folgender Versuch vom 2. Febr. 1854. Membran 2 Stücke B_3 und B_4 Schweinsblase, Druckhöhe 2,270 M. Beobachter: Reinhard und Schmidt. Unter *a* sind die Durchflufsmengen der auf einander folgenden Stunden genannt, während die Flüssigkeit durch die Luft abtropfte, unter *b*, während die Membran in ein tarirtes Glas mit Wasser tauchte.

	B_3	B_4	
Filtrationszeit	*a*	*a*	
1^h	5,17^{gr}	0,47^{gr}	
1	8,05	1,20	
1	8,45	1,33	
	b	*b*	
1	8,53	1,05	
4	übergelaufen	5,28	à ^{h} 1,32

Natürlich konnte aber die Wägung der Filtrationsmenge genauer seyn, wenn die Flüssigkeit durch die freie Luft von der Membran in ein leeres untergestelltes Gefäfs abtropfte, als wenn sie sich mit einer grofsen Menge von Flüssigkeit, welche die Unterseite der Membran umgab, vermischte; denn im erstern Fall konnte das untergestellte Gefäfs die zu genaueren Wägungen erforderliche Leichtigkeit besitzen, und namentlich die Zeit für Anfang und Ende der Filtration genauer wahrgenommen werden, ohne die Gefahr, dafs einige Flüssigkeit an der Membran zurückblieb. Der Vortheil, dafs allerdings die Temperatur der Membran gleichmäfsiger erhalten werden konnte, wenn dieselbe von Flüssigkeit umgeben war, wog jene anderen für gewöhnlich nicht auf. Gegen den Verlust an Flüssigkeit durch die Verdunstung sicherte ich mich, oder stellte ich wenigstens möglichst constante Verhältnisse her, dadurch, dafs ich das zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Gefäfs in einen grofsen Behälter mit Wasser stellte und

Digitized by Google

es mit einem oberhalb der Membran zusammenschliefsenden Mantel von Guttaperchapapier umgab, welcher in das Wasser tauchte und bequem genug geöffnet werden konnte, damit das Gefäfs zum bestimmten Augenblick eingeführt oder entfernt werden konnte.

§. 3. Einfluſs der Temperatur auf die Filtrationsgeschwindigkeit.

Es kommt zunächst darauf an, den Einfluſs der Temperatur auf die Filtrationsgeschwindigkeit zu ermitteln, da er bei allen übrigen Versuchen eine Correction nothwendig macht. Insofern bei den Versuchen über diesen Einfluſs der Temperatur auch die Gröfse des Druckes bisweilen, doch immer zwischen sehr engen Gränzen, sich änderte, wurden die Filtrationsmengen als dem Drucke proportional berechnet. Frühere Versuche über Filtration derselben Flüssigkeit durch dieselbe Membran bei verschiedenem Drucke hatten nämlich zwar gezeigt, daſs die Durchfluſsmengen nicht dem Drucke genau proportional seyen; z. B. verhielten sich nach dem Versuche vom 28. Jan. 1854 (Beobachter: Reinhard und Schmidt) bei Filtration von Glaubersalzlösung durch Schweinsblase die Druckhöhen wie 730 : 1580 : 2140 = 1 : 2,16 : 2,93 und die zugehörigen Durchfluſsmengen einmal wie 1 : 2,36 : 3,61, ein anderes Mal wie 1 : 2,28 : 3,28. Doch sieht man schon hieraus, daſs die Voraussetzung der Proportionalität der Ausfluſsmengen mit dem Drucke desto annähernder erfüllt wird, je geringer die Druckdifferenzen und je höher die verglichenen Druckkräfte sind. Denn, wenn man von der beim Drucke 1,580 M. beobachteten Menge ausgeht und diejenige für 2,140 als dem Drucke proportional berechnet, so findet man das eine Mal 3,20, das andere Mal 3,09, und diese Werthe weichen von den beobachteten 3,61 und 3,28 weit weniger ab, als der Werth 2,93, welcher sich berechnet, wenn man die bei 0,730 M. Druck beobachtete Ausfluſsmenge der Rechnung zu Grunde legt. Die Druckkräfte nun, welche bei den in diesem Paragraph beschriebenen und berechneten

Digitized by Google

Versuchen vorkommen, liegen sämmtlich zwischen den Gränzen 1,215 M. und 1,222 M., daher kann für so kleine Differenzen die obige Annahme der Proportionalität der Geschwindigkeit mit dem Drucke unbedenklich gestattet werden.

Dafs mit steigender Temperatur sich die Filtrationsgeschwindigkeit vermehrt, zeigt schon der unter Tab. 1 mitgetheilte Versuch vom 6. März 1854; bei welchem die Temperatur des ganzen Zimmers im Laufe des Versuchs durch vermehrte und nachlassende Heizung auf verschiedene Temperaturen gebracht wurde. Destillirtes Wasser wurde durch Kalbsblase filtrirt bei 2,230 M. Druck. Die angegebene Temperatur ist jedes Mal die am Ende des Zeitraums gemessene Zimmertemperatur. Q ist die beobachtete Menge des Filtrats, Q' die für die Zeit einer Stunde berechnete.

Tabula 1.

(Beobachter: Reinhard und Schmidt.)

		Q	Q'
nach 34′	15°,4 C.	15,98	28,20
1h	15 ,4	28,56	28,56
1	14 ,9	29,00	29,00
1	17 ,5	29,25	29,25
1	18 ,7	31,10	31,10
1	18 ,7	31,05	31,05
$2\frac{1}{3}$	17 ,5	72,52	31,08
8	14 ,1	205,85	25,73.

Dieser Versuch ist jedoch nicht wohl geeignet, eine Berechnung auf ihn zu gründen, theils weil seine Temperaturdifferenzen zu unbedeutend sind, theils weil er zu grofse Zeiträume umfafst, innerhalb deren man über die veränderte Beschaffenheit der Membran unsicher ist, vorzüglich aber, weil sich die Aenderung der Temperatur dem Wasser und der Luft in verschiedener Geschwindigkeit mittheilte, die Temperatur des Wassers aber nicht gemessen wurde, und man daher über die Temperatur, bei welcher eigentlich die Filtration erfolgte, nichts Bestimmtes sagen kann.

Digitized by Google

Der Versuch vom 1. März 1855, Tab. 2, wurde daher so eingerichtet, dafs zuerst (I) destillirtes Wasser von der Temperatur des Zimmers, sodann (II*a* und II*b*) durch Schnee, mit welchem das Mariotte'sche Gefäfs umgeben wurde, erkältetes Wasser, darauf (III und IV) erwärmtes Wasser von verschiedenen Temperaturen, endlich (V) wieder Wasser von der Temperatur des Zimmers filtrirt wurde. Während des Versuchs wurde fortwährend die Temperatur t_1 der die Membran umgebenden Luft, die Temperatur t_2 der Flüssigkeit im Mariotte'schen Gefäfs und die Temperatur t'_2 des aus dem zweiten Schlauche absichtlich schneller als gewöhnlich abfliefsenden Wassers beobachtet. Nach jedem der durch die römischen Zahlen unterschiedenen Partialversuche wurden die Schläuche entleert und das Mariotte'sche Gefäfs und von da die Schläuche mit neuem Wasser von der beabsichtigten Temperatur gefüllt. Ehe das Filtrat gesammelt wurde, liefs ich jedes Mal eine beträchtliche Quantität Wasser durch den Apparat strömen, damit er in allen Theilen eine möglichst constante Temperatur annahm. Die Druckhöhe war jedesmal 1,215 M., also der Druck mit der Temperatur des Wassers einigermafsen wechselnd; die Membran war Herzbeutel des Rindes, die Flüssigkeit destillirtes, wiederholt durch Papier filtrirtes Wasser.

Tabula 2.

	t_1	t_2	t'_2	Filtrations-Zeit.	Filtrations-Menge.
I.	14°,6 C.	14°,6 C.	14,6	10h 28' — 10h 43'	9,445r
»	14 ,5	14 ,5	14,5	10 43 — 10 58	9,43
II*a*	17 ,8	6 ,8	16,9	11 59 — 12 14	8,95
II*b*	17 ,5	6 ,0	16,7	12 14 — 12 29	8,90
III	19 ,0	38 ,0	26,0	3 1 — 3 16	11,57
IV	18 ,5	27 ,0	20,0	4 1 — 4 16	10,49
V	18 ,5	18 ,5	18,5	4 44 — 4 59	9,32.

Will man auf diesen Versuch eine Rechnung gründen, so mufs man zunächst unter gewissen Voraussetzungen aus den beobachteten Gröfsen die mittlere Temperatur der

Digitized by Google

Membran ableiten. Bezüglich II*a* und II*b* kann man nichts anders wohl annehmen, als dafs das unmittelbar über der Membran befindliche Wasser dieselbe Temperatur gehabt habe, als das Wasser im Gefäfs, weil solches seiner gröfseren Schwere wegen immer herabsinken mufste; dann kann man als mittlere Temperatur der Membran das Mittel aus jener und der Temperatur der Luft nehmen; in der That zeigte das von der Membran abtropfende Wasser immer einen von der umgebenden Temperatur sehr wenig abweichenden Wärmegrad. Hiernach würde die mittlere Temperatur der Membran bei II*a* 12°,3 bei II*b* 11°,8 seyn. Bezüglich III und IV mufs man dagegen annehmen, dafs innerhalb der ganzen Strecke vom Mariotte'schen Gefäfs bis zum Ende des zweiten Schlauchs eine stetige Abkühlung erfolge. Man kann diese Wassersäule mit einem festen Stabe vergleichen, dessen einem Ende fortwährend Wärme zugeführt wird und in welchem bei der Abkühlung durch die Umgebung die Temperatur durchaus einen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Nach dem Gesetze von Despretz würde dann der Temperaturüberschufs des Wassers oberhalb der Membran über die umgebende Temperatur das geometrische Mittel seyn aus den Ueberschüssen am Anfange und am Ende der Röhrenleitung. Dann ist die Temperatur des Wassers über der Membran bei III $19+\sqrt{7\,.\,19}=30{,}53$ und bei IV $18{,}5+\sqrt{1{,}5\,.\,8{,}5}=22$, folglich die mittlere Temperatur der Membran bei III $\frac{19+30{,}53}{2}$ $=24{,}8$ und bei IV $\frac{18{,}5+22}{2}=20{,}2$.

Hiernächst sind die gewogenen Ausflufsmengen erstens mit dem specifischen Gewicht zu dividiren, welches dem Wasser bei der jedesmaligen mittleren Temperatur der Membran zukommt, um die durchgeflossenen Volumina zu erfahren; zweitens ist diese Gröfse noch durch das specifische Gewicht zu dividiren, welches das Wasser bei der mittleren Temperatur der über die Membran stehenden Flüssigkeitssäule hat, damit unter Voraussetzung der Proportionalität der Ausflufsmengen mit dem Drucke alle Ver-

Digitized by Google

suche auf gleichen Druck reducirt werden. Nach den oben gemachten Annahmen ist die Temperatur des Wassers bei I vom Mariotte'schen Gefäfse an bis zur Membran durchaus 15°,5, bei II *b* durchaus 6°,0, bei III und IV dagegen findet sich die Temperatur y in der Entfernung x vom obersten Punkte an gerechnet durch die Gleichung

$$y = a + m\left(\frac{m'}{m}\right)^{\frac{x}{l}},$$

wo a die Temperatur der Umgebung, m der Temperaturüberschufs am obersten, m' derselbe am untersten Punkte der Flüssigkeitssäule, l die Länge der letzteren ist. Die mittlere Temperatur der ganzen Flüssigkeitssäule ist also

$$= \frac{1}{l}\int_{x=0}^{x=l}\left[a + m\left(\frac{m'}{m}\right)^{\frac{x}{l}}\right]dx = a + \frac{m - m'}{\lg_n m - \lg_n m'},$$

mithin ins besondere bei III 33°,997 = 34°, bei IV 23°,9.

Nach dem Vorhergefundenen hat man um über die Versuche I*b*, II*b*, III und IV folgende Tabelle (Tabelle 2*), in welcher t_3 die mittlere Temperatur der Membran, Q die unmittelbar durch Wägung gefundenen Durchflufsmengen, V die hieraus berechneten, gleichem Drucke entsprechenden Volumina durchgeflossenen Wassers bedeutet. Nach der Formel von Poiseuille ist

$$V = 1836{,}724(1 + 0{,}0336793\,T + 0{,}0002209936\,T^2)\frac{PD^4}{L}$$

Hiervon sind die mit D und L bezeichneten Gröfsen, der Durchmesser und die Länge der Capillarröhren, bei uns der Messung unzugänglich, die Gröfse P aber, welche den Druck vorstellt, ist, nachdem die Versuche auf gleichen Druck reducirt sind, constant; sonach können wir für $1836{,}724.\frac{PD^4}{L}$ einen einzigen Coëfficienten K einführen und $V = K(1 + AT + A'T^2)$ setzen. Wählt man nun zur Berechnung der drei Constanten K, A und A' die drei Beobachtungen I*b*, II*b*, III, so findet man

$$V = 6{,}748(1 + 0{,}024896\,T + 0{,}00018\,T^2),$$

nach welcher Formel sich die unter V_1 stehenden Werthe

Digitized by Google

ergeben; nimmt man jedoch die Coëfficienten A und A' aus Poiseuille's Formel, so findet sich als wahrscheinlichster Werth von K, 6,0684 und hiernach für die unter V_2 angeführten Werthe als Filtrationsmengen.

Tabula 2*.

	t_3	Q	V	V_1	V_2
I*b*	14,5	9,43^{gr}	9,444^{cubc}	9,444	9,313
II*b*	11,8	8,90	8,904	8,904	8,667
III	24,8	11,57	11,668	11,668	11,962
IV	20,2	10,49	10,537	10,616	10,718

Der Versuch vom 4. März 1855, Tabula 3, stimmte in seiner Methode mit dem vorigen genau überein:

Tabula 3.

	t_1	t_2	t'_2	Zeit.	Filtrations-Menge.
I	14,9	14,9	14,9	$3^h\,18' - 3^h\,28'$	3,57^{gr}
	14,9	14,9	14,9	$3\;\;28 - 3\;\;38$	3,57
II	16,0	7,0	14,1	$4\;\;16 - 4\;\;26$	3,38
III	16,0	42,0	24,0	$5\;\;4 - 5\;\;14$	4,58

Hieraus ergiebt sich die folgende Uebersicht Tabelle 3*, wo V die Werthe bedeutet, welche den verschiedenen Temperaturen entsprechen, wenn man den Coëfficienten A und A' von Poiseuille nimmt und $K=2{,}3746$ setzt.

Tabula 3*.

	t	V	V_2
I	14,9	3,576^{cubc}	3,683
II	11,5	3,382	3,364
III	23,2	4,619	4,513

Um die Grundsätze zu controliren, nach denen in den beiden vorhergehenden Versuchen die Temperatur der Flüssigkeit oberhalb der Membran aus anderen beobachteten Temperaturen berechnet wurde, richtete ich bei einem späteren Versuche vom 27. Juni 1856 Tab. 4 den Apparat so ein, dafs ich diese Temperatur direct messen konnte. Die Zinnplatte wurde in der Mitte durchbohrt und eine etwa

Digitized by Google

0,05 M. lange, 0,02 M. weite Röhre eingelöthet, durch welche mittelst eines Korkes luftdicht ein Thermometer eingeführt wurde. Es wurde nun die Temperatur t_1 der Luft, t_2 des Wassers im Mariotte'schen Gefäfs, t_3 des am zweiten Schlauche abfliefsenden Wassers und t_4 der Flüssigkeit oberhalb der Membran von 3 zu 3 oder 2 zu 2 Minuten gemessen und die Mittel gezogen, die letztgenannte auch aus den drei ersten t_1, t_2 und t_3 nach obigen Principien berechnet und unter t'_4 angeführt. Endlich wurde noch die Temperatur des von der Membran abtropfenden Wassers t_5 vor und nach dem Zeitraume gemessen, in welchem das Filtrat gesammelt wurde, und als Mittel von t_4 und t_5 die mittlere Temperatur der Membran t_6 angenommen; g bedeutet die gewogenen Filtrationsmengen, g' die auf gleichem Druck reducirten Filtrationsvolumina. Die gebrauchte Membran war Schweinsblase.

Tabula 4.

	Zeit.	t_1	t_2	t_3	t_4	t'_4	t_5	t_6	g	g'
	$1^h\,53'-2^h\,3'$	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	14,98	
I	2 14 – 2 14	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23.4	23,4	15,58	15,659
II	2 28 – 2 38	22,5	56,9	31,5	39,8	40,1	28,0	33,9	20,81	21,152
III	2 51 – 3 1	23,3	23,4	23,5	23,4	23,4	23,3	23,4	17,59	17,680
IV	3 14 – 3 24	23,4	37,6	27,4	31,2	31,0	25,8	28,5	20,41	20,587
V	3 35 – 3 45	23,4	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	18,23	18,324

Man sieht zunächst, dafs die berechneten Werthe t'_4 der Temperatur oberhalb der Membran von den unmittelbar beobachteten nur äufserst wenig abweichen und dafs somit das bei der Berechnung befolgte Verfahren gerechtfertigt ist. Was ferner die Abhängigkeit der Filtrationsgeschwindigkeit von der Temperatur anlangt, so verhalten sich die Volumina für 23°,4 und für 28°,5, wenn man für die erste Temperatur das Mittel aus III und V zieht, wie 18,002:20,587, und die Volumina für 23°,4 und für 33°,9 wenn man für die erste Temperatur das Mittel aus I und III zieht, wie 16,669 : 21,152, oder die Volumina für die genannten drei Wärmegrade wie 16,669 : 19,063 : 21,152. Setzt man nun in der Formel $V = K(1 + At + A't^2)$, wo

Digitized by Google

A und A' die Coëfficienten Poiseuille's sind, K=8,82364, so finden sich die in der Tab. 4* unter V_2 aufgeführten Werthe, welche von den beobachteten nur wenig abweichen.

Tabula 4*.

t	V	V_2
23,5	16,669^{cubc}	16,845
28,5	19,063	18,877
33,9	21,152	21,139

Endlich habe ich die Abhängigkeit der Filtrationsgeschwindigkeit von der Temperatur noch durch den Versuch vom 31. März 1855 auf eine von der vorigen sehr verschiedenen Art untersucht. Ich liefs das Mariotte'sche Gefäfs und also auch die Verbindung und Füllung der Schläuche während der verschiedenen Abtheilungen des ganzen Versuchs fortwährend unberührt und tauchte die Membran in ein tarirtes Gefäfs mit destillirtem Wasser von bestimmter Temperatur; dabei verhinderte ich durch allmähliches Senken des Gefäfses, dafs das Wasser nicht bis zu einiger Höhe über die Membran stieg, weil ein Verlust desselben unvermeidlich gewesen wäre, wenn es über die obere Seite der Zinnplatte weggeflossen wäre. Da ich hierbei das Wasser aus dem zweiten Schlauche nur sehr langsam oder gar nicht abtropfen liefs, mithin ein Wechsel des Wassers über der Membran äufsert langsam eintrat, so konnte ich annehmen, dafs die ganze Membran die Temperatur des sie von aufsen umgebenden Wassers hatte. Gegen die Verdunstung war in gewöhnlicher Weise möglichst Sicherheit getroffen, in dem Falle jedoch, wo das Wasser des untergestellten Gefäfses von hoher Temperatur und die Verdunstung am bedeutendsten war, hatte ich ein zweites Gefäfs unter ganz ähnlichen Umständen daneben aufgestellt und corrigirte nach dessen Gewichtsverluste die im ersten gefundene Filtrationsmenge; die Correction betrug bei einer Menge von 16,05^{gr}, 0,62^{gr}. In der folgenden Tabelle, Tab. 5, bedeutet t die mittlere Temperatur der umgebenden Flüssigkeit; die Temperatur wurde

Digitized by Google

nämlich von 5 zu 5 Minuten notirt und hieraus das Mittel genommen, Q ist die gewogene Filtrationsmenge, V das hieraus berechnete Filtrationsvolumen. I* und III* sind ein vorläufiger und nachträglicher Controleversuch, bei denen das Wasser von der Membran durch die Luft abtropfte. Die Filtration erfolgte durch Herzbeutel vom Rinde bei 1,272 M. Druck. Berechnet man die drei Constanten der Formel $V = K(1 + At + A't^2)$ aus I, II und III, so findet man $V = 6{,}0222(1 + 0{,}0322154t + 0{,}00038008t^2)$; nimmt man dagegen die Coëfficienten A und A' aus der Formel von Poiseuille, so findet man für 1836,724 $\frac{PD^4}{L}$ als wahrscheinlichsten Werth 6,158, wonach sich die unter V_2 stehenden Werthe für die verschiedenen Wärmegrade berechnen.

Tabula 5.

	t	Zeit.	Q		V	V_2
I*	14°,0	6h 57′ – 7h 9′	4,28gr	also in 25′ 8,92gr		
I	14,0	7 12 – 7 37	9,18		9,187cubc	9,328
II	6,5	7 53 – 8 18	7,38		7,380	7,564
III	36,5	8 36 – 9 1	16,05		16,153	15,542
III*	14,5	9 30 – 11 45	46,23	also in 25′ 8,56gr		

Das Resultat der vorstehenden Versuche ist, *dafs mit Erhöhung der Temperatur eine Beschleunigung der Filtration durch thierische Membranen in gleicher, oder wenigstens sehr ähnlicher Weise verbunden sey, wie eine solche von Poiseuille für die Filtration durch gläserne Capillarröhren nachgewiesen worden ist.* Die aus dem Versuche vom 31. März 1855 Tab. 5 berechnete Formel für V stimmt in ihren beiden Coëfficienten von t und t^2 sogar bedeutend mehr mit den Coefficienten Poiseuille's überein, als diefs bei der Hagen'schen Formel der Fall ist. Wegen der Schwierigkeit des Versuches ist kaum auf viele soweit übereinstimmende Experimente zu rechnen, dafs man mit Sicherheit einen mittleren Werth dieser Coëfficienten aus ihnen folgern könnte; daher hielt ich es für gerechtfertigt, wenn in Folge vergleichende, bei nur wenig verschiedenen Wärmegraden angestellte Versuche auf

Digitized by Google

gleiche Temperatur reducirt werden sollten, hierbei die Formel von Poiseuille zu Grunde zu legen.

§. 4. Einfluſs des Druckes auf die Filtrationsgeschwindigkeit.

Was die Abhängigkeit der Filtrationsgeschwindigkeit vom Drucke anlangt, so hat Poiseuille gefunden, daſs dieselbe dem Drucke einfach proportional sey, vorausgesetzt, daſs die Länge der Capillarröhre nicht unter einer gewissen von der Weite abhängigen Gränze sey; für kürzere Längen nimmt die Ausflufsgeschwindigkeit in geringerem Verhältniſs zu, als der Druck. Daſs bei Filtration durch thierische Membran die Geschwindigkeit dem Drucke nicht genau proportional sey, sondern nach etwas höherem Verhältnisse zunehme, als der Druck, hatten schon mehrere unserer ersten Versuche gelegentlich gezeigt, und einer von ihnen wurde bereits oben erwähnt. Ich habe später unter Anwendung von destillirtem Wasser die Erscheinung durch wiederholte Versuche bestätigt und ihren Gang sorgfältiger zu ermitteln gesucht. Im folgenden sind einige derselben mitgetheilt und discutirt.

Beim Versuche vom 14. Nov. 1855, welcher in Tab. 6 mitgetheilt ist, wurde destillirtes Wasser durch Herzbeutel vom Rind filtrirt. Unter P ist die jedesmalige Druckhöhe angegeben; die Unterschiede derselben wurden hervorgebracht durch Tiefer- und Höherstellen des Mariotte'schen Gefäſses sammt der Mündung des zweiten Schlauches. Jedesmal nach Veränderung des Druckes wurden einige Minuten Zwischenzeit gelassen, damit die Membran die dem Drucke entsprechende Spannung annehme: denn frühere Versuche hatten gezeigt, daſs die Membran nach Verminderung des Drucks noch eine kurze Zeit lang eine verhältniſsmäſsig gröſsere und nach Vergröſserung des Drucks eine kurze Zeit lang eine verhältniſsmäſsig geringere Durchlässigkeit besaſs. Ferner bedeutet t_1 die mittlere Temperatur der Luft, t_2 die der Flüssigkeit im Mariotte'schen Gefäſs, t_3 die daraus berechnete Temperatur der Membran. Ich setze $t_3 = \frac{3t_1 + t_2}{4}$; denn

Digitized by Google

da die Temperatur des Wassers am Anfang des ersten Schlauches t_2, am Ende des zweiten Schlauches aber übereinstimmend mit der Temperatur der Luft t_1 ist, so kann man die Temperatur oberhalb der Membran, bei den nur so geringen Differenzen zwischen t_1 und t_2, $= \frac{t_1+t_2}{2}$ annehmen; da aber die Temperatur der untern Fläche der Membran gleich t_1 ist, so ist die mittlere Temperatur der Membran gleich dem arithmetischen Mittel aus t_1 und $\frac{t_1+t_2}{2}$, das ist $= \frac{3t_1+t_2}{4}$ zu setzen. Q bedeutet die unmittelbar gewogene Durchflufsmenge, deren Volumina wegen der sehr geringen Temperaturunterschiede hier nicht berechnet zu werden brauchten. $Q_{15,5}$ bezeichnet die auf die gleiche Temperatur von 15°,5 C. reducirten Filtrationsmengen; diese Reduction ist kraft der Resultate des vorigen Paragraphen mit Benutzung der Coëfficienten A und A' aus der Formel von Poiseuille bewerkstelligt. Q' sind die so reducirten Durchflufsmengen einer Stunde.

Tabula 6.

	Filtrationszrit.	P	t_1	t_2	t_3	Q	$Q_{15,5}$	Q'
I	10h 53′—11h 23′	1,721 M.	16°,25	14,3	15,76	5,05	5,015	10,030
Ib	11 25—11 55		15 ,90	14,6	15,57	5,025	5,016	10,032
II	12 1— 1 1	0,873	15 ,40	14,9	12,27	4,730	4,758	4,758
III	1 8— 2 8	0,613	15 ,35	15,15	15,30	3,090	3,106	3,106
IV	2 15— 3 15	0,873	15 ,55	15,50	15,53	4,870	4,868	4,868
V	3 20— 3 50	1,721	15 ,35	15,70	15,44	5,07	5,078	10,156

Die Durchlässigkeit der Membran hat sich im Laufe des Versuchs jedenfalls in Folge der Erweiterung der Poren etwas vermehrt, wie man diefs aus einer Vergleichung der Partialversuche I und V oder II und IV ersieht; nimmt man aber aus Ib und V und ebenso aus II und IV das Mittel, so wird man sich von dieser Veränderung der Membran möglichst unabhängig machen und alles auf die Dauer des Partialversuches III reduciren. Hiernach sind für die Druckhöhen 0,613 M., 0,873 M und 1,721 M. die Werthe Q'' der Durchflufsmengen resp. 3,106, 4,813 und 10,094. Man sieht, dafs die Filtrationsmengen in schnellerem Ver-

Digitized by Google

hältnifs zunehmen, als die Druckkräfte; denn während sich die letzteren verhalten wie 1:1,4241:2,8075, so verhalten sich die ersteren wie 1:1,5496:3,2498. Dagegen zeigt sich, wenn man die Versuche graphisch darstellt und den jedesmaligen Druck als Abscisse, die zugehörige Filtrationsmenge als Ordinate aufträgt, dafs die Endpunkte der letzteren ziemlich genau in einer graden Linie liegen. Vergl. Fig. I Taf. V (I). Setzt man daher $Q''' = a + bP = K(a' + P)$, so findet man nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$Q''' = -0{,}716736 + 6{,}28674\,P = 6{,}28674\,(-0{,}114 + P)$$

und die folgende Tabelle Tab. 6* enthält die hiernach berechneten Werthe Q''' neben den mittleren beobachteten Q'' und die Differenzen zwischen beiden.

Tabula 6*.

P	Q''	Q'''	d
0,613	3,106	3,137	+ 0,031
0,873	4,813	4,772	— 0,041
1,721	10,094	10,092	— 0,002

Zu ähnlichen Resultaten führte der auf dieselbe Weise angestellte Versuch vom 20. Nov. 1855, Tabula 7, bei welchem destillirtes Wasser durch das vom 14. Nov. bereits gebrauchte Stück Herzbeutel filtrirt wird. Q'_{14} bedeutet die auf die Temperatur 14° reducirten Filtrationsmengen einer Stunde.

Tabula 7.

	Filtrationszeit.	P	t_1	t_2	t_3	Q	Q'_{14}
I	7h 24′ – 7h 49′	1,721 M.	14,55	14,4	14,5	2,16gr	5,117
II	7 59 – 9 59	0,873	14,60	14,5	14,6	4,635	2,381
III	10 8 – 10 48	1,721	14,2	14,3	14,22	3,520	5,252
IV	10 53 – 12 3	0,613	14,1	14,2	14,12	1,828	1,562
V	12 12 – 1 12	1,721	14,1	14,2	14,12	5,470	5,456
VI	1 19 – 1 49	1,591	14,15	14,25	14,17	2,520	5,021
VII	1 54 – 2 24	1,721	14,15	14,3	14,19	2,760	5,495

Auch hier wächst die Durchlässigkeit der Membran durch die Dauer des Versuchs, wie eine Vergleichung der Werthe von Q'_{14} für I, III, V, VII zeigt. Nimmt man das Mittel aus je zwei aufeinanderfolgenden der letztgenannten, so erhält man einen Werth, der sich mit dem

Digitized by Google

zwischenliegenden, einem andern Drucke entsprechenden vergleichen läfst. So ist für den Druck 1,721 die Filtrationsmenge als Mittel aus I und III 5,1845, während dem Drucke von 0,873 M. 2,281 entspricht; ferner ist jene als Mittel von III und V 5,354, während dem Drucke von 0,613 M. 1,562 entspricht; endlich ist jene als Mittel von V und VII 5,4755, während dem Drucke von 1,591 M. 5,021 entspricht. Man kann diese Zahlen, indem man alles auf diejenige Durchlässigkeit reducirt, welche der Membran zu Ende des Versuchs zukam, folgendermafsen zusammenstellen: Während sich der Druck verhält wie 1,721:1,591: 0,873:0,613, so verhält sich die Filtrationsmenge wie 5,4755: $5{,}021 : 2{,}281 \cdot \frac{5{,}4755}{5{,}1845} : 1{,}562 \cdot \frac{5{,}4755}{5{,}354} = 5{,}4755 : 5{,}021 : 2{,}4090 : 1{,}5974$. Berechnet man aus diesen Werthen, welche Fig. 1 Taf. V (II) graphisch dargestellt sind, die wahrscheinlichsten Werthe der Constanten a und b aus der Formel $a''' = a + bP = K(a' + P)$, so findet $Q''' = -0{,}61691 + 3{,}5370\,P = 3{,}5370(0{,}174 + P)$, wonach sich wie oben die Tab. 7* ergiebt.

Tabula 7*.

P	Q''	Q'''	d
0,613	1,5974	1,551	— 0,046
0,873	2,4090	2,471	+ 0,062
1,591	5,0210	5,011	— 0,010
1,721	5,4755	5,470	— 0,005.

Bei vielen der früher von Dr. Reinhard und mir angestellten Versuche beobachteten wir die auf einander folgenden Filtrationen derselben Flüssigkeit durch dieselbe Membran unter verschiedenem Drucke und diese stimmten in ihrer Gesammtheit mit dem im Vorstehenden enthaltenen Resultate überein. Da wir bei jenen Versuchen jedoch die Abhängigkeit der Filtrationsgeschwindigkeit vom Drucke nicht zunächst im Auge hatten, so sind die meisten von ihnen nicht geeignet, einer genauen Berechnung unterworfen zu werden. Theils begann nämlich die Filtration meist vom trocknen Zustand der Membran an, so dafs sich die

Digitized by Google

Durchlässigkeit vom Anfang her bedeutend vermehrte; theils wurden meist Auflösungen von Gummi und Eiweifs filtrirt, bei denen im späteren Verlauf merkbare Verlangsamung der Filtration sich einstellte, jedenfalls in Folge von Verstopfung der Poren; theils waren die Filtrationen von verschiedenem Drucke nicht so geordnet, dafs man aus je zwei ein Mittel ziehen könnte, welches einen mittleren, mit einer zwischenliegenden Filtration vergleichbaren Werth der Durchlässigkeit der Membran ergebe; endlich war auch nach der jedesmaligen Aenderung des Drucks nicht die nöthige Zeit abgewartet, bis die Membran die veränderte Spannung angenommen habe. Am brauchbarsten sind für unsern Zweck zwei Versuche vom 28. Jan. und 31. Jan. 1854. Beim Versuch vom 28. Juni 1854, Tab. 8, wurde eine Glaubersalzlösung von 6,811 Proc. krystallisirten Glaubersalzes durch zwei übereinander gespannte Stücke von Schweinsblase filtrirt. Nach vorhergegangener zweistündiger Filtration ergab sich:

Tabula 8.

Beobachter: Reinhard und Schmidt.

Druck.	Filtrationszeit.	Gewogene Menge Q.	Für eine Stunde, Q'.
2,140	12^h — 2^h	10,39	5,19
1,580	2 — 5	11,44	3,81
0,730	5 — 6	1,62	1,62
	6 — 7	1,47	1,47
	7 — 10 30′	5,20	1,49
2,140	10 30′ — 11	2,66	5,32
	11 — 12 30	2,90	5,80

Hiernach ist in der Mitte des ganzen Versuchs die Filtrationsmenge einer Stunde für 1,580 M. Druck 3,81, für 0,730 M. 1,49, für 2,140 M. Druck ist sie zu Anfang des Versuchs 5,19, zu Ende 5,56, also im Mittel 5,38. Aus diesen Werthen (Vergl. Fig. 1 (III) Taf. V) ergiebt sich die Formel $Q''' = -0{,}52875 + 2{,}7565\,P = 2{,}7565\,(-0{,}192 + P)$ und die folgende tabellarische Zusammenstellung.

Digitized by Google

Tabula 8*.

P	Q''	Q'''	d
0,730	1,49	1,484	— 0,006
1,580	3,81	3,826	+ 0,016
2,140	5,38	5,370	— 0,010.

Beim Versuch vom 31. Januar 1854 wurde salpetersaure Kalklösung durch zwei Stücke Schweinsblase filtrirt. Nach vorhergängiger zweistündiger Filtration ergab sich:

Tabula 9.

Beobachter: Reinhard und Schmidt.

P	Filtrationszeit	Q	Q'
2,140	$5^h\,30'$ — $6^h\,30'$	6,85	6,85
1,580	6 30 — 9	13,02	5,21
2,140	9 — 10	7,37	7,37.

Nimmt man das Mittel aus der ersten und letzten Filtration, so entspricht dem Drucke 2,140 M. die Filtrationsmenge 7,11, während zum Drucke 1,580 M. die Menge 5,21 gehört. Hieraus bestimmt sich $Q''' = -0{,}1507 + 3{,}3928\,P = 3{,}3928\,(-0{,}044 + P)$. Vergl. Fig. 1 (IV) Taf. V.

Das Resultat, welches wir aus den in diesem Paragraph enthaltenen Versuchen ziehen, ist, *dafs die Formel* $Q''' = k(a' + P)$ *die Abhängigkeit der Filtrationsmenge vom Drucke so genau ausdrückt, dafs die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen die Gränze der Beobachtungsfehler nicht überschreiten.* Dieser Formel zufolge wird $Q''' = 0$ für $P = -a'$, d. h. wenn die Linie der Filtrationsmengen für geringere Druckkräfte sich nach dem gleichen Gesetze fortsetzt, so fängt erst bei einem Drucke von $P = -a'$ die Membran an, Flüssigkeit durchzulassen; dieser Druck ist nach den Versuchen vom 14. und 20. November 1855 0,113 und 0,174 M., nach den weniger genauen Versuchen vom 28. Jan. und 31. Januar 1854 0,192 und 0,044 M. Doch wird hiermit nicht die theoretische Frage entschieden, ob nicht die Curve der Filtrationsmengen durch den Nullpunkt der Coordinaten gehe und sich nur sehr bald asymptotisch einer Geraden nähert.

Digitized by Google

§. 5. Filtration verschiedener Auflösungen.

Die Untersuchung über den Gehalt der Lösungen wurde in der Regel durch Bestimmung des specifischen Gewichts gemacht. Hierzu diente eine Waage von Hugershoff, welche bei unbelasteten Waagschalen für ein Milligramm einen constanten Ausschlag von etwa drei Scalentheilen giebt, bis 50 Gr. aber jederseits belastet, bei 1 Milligrm. Uebergewicht noch einen constanten Ausschlag von zwei Scalentheilen zeigt, an welcher also mittelst des Reiters auf dem Waagebalken die Zehntel des Milligramm noch deutlich gemessen und auf die Sicherheit des Viertel-Milligramm gerechnet werden kann. Ein an feinem Platindraht hängender cylindrischer Glaskörper wurde zuerst seinem absoluten Gewichte nach bestimmt, sodann sein Gewichtsverlust in destillirtem ausgekochtem Wasser, endlich sein Gewichtsverlust in der zu untersuchenden Flüssigkeit gefunden. Jedesmal ward gleichzeitig die Temperatur der Flüssigkeit an einem in Fünftel Grade getheilten, mit einem Greiner'schen verglichenen Thermometer gemessen und sowohl diese, als der Gewichtsverlust in Rechnung gebracht, welchen der Glaskörper beim Wägen in der atmosphärischen Luft durch deren Dichtigkeit erleidet. Es wurden im Laufe der Untersuchung mehrere Glaskörper gebraucht; der am häufigsten benutzte besafs ein Volumen von 24,9395 Cubikc., ein anderer 15,3004 Cubikc. Die specifischen Gewichtsbestimmungen ergaben sich mittelst des ersteren bei wiederholter Untersuchung derselben Flüssigkeit stets bis auf die fünfte Decimalstelle sicher und zeigten erst in der sechsten kleine Schwankungen.

Von den Salzen, deren Lösungen ich den Filtrationsversuchen unterwarf, bereitete ich mir zuvörderst einige Lösungen von bekannter Concentration, bestimmte deren specifische Gewichte und fand dann bei späteren Versuchen aus dem specifischen Gewicht einer Lösung ihren Salzgehalt durch Interpolation. Es folgen hier unter Tabula 10 diese vorläufigen Tabellen, deren Werthe zwar mit aller Sorgfalt gefunden, aber insofern nicht völlig vertreten

Digitized by Google

werden, als ich nicht streng chemisch reine Salze anwendete, sondern nur die als gereinigte beim Droguisten käuflichen.

Tabula 10.

Salpeters. Kali.		Salpeters. Natron.		Kryst. schwefels. Natron.	
Proc.	spec. Gew.	Proc.	spec. Gew.	Proc.	spec. Gew.
20,6249	1,138688	35,1023	1,272369	23,8919	1,096380
18,2930	1,120973	28,2988	1,212476	18,2724	1,073212
14,1305	1,091680	21,2623	1,154712	14,5148	1,057689
7,0338	1,044498	16,9372	1,119595	12,3050	1,048766
3,1645	1,019861	13,3656	1,092961	9,5182	1,037664
		6,7059	1,045416	7,2420	1,028619
		3,6268	1,024344	4,3526	1,017139
				2,2160	1,008706.

Zur Berechnung des Procentgehaltes von Kochsalzlösungen aus ihrem specifischen Gewichte bediente ich mich der in Gehler's physik. Wörterb. IV. p. 1572 mitgetheilten Tabelle von Bischof. Vergl. Gilb. Ann. XXXV. 311, LI, 397. Um die Volumina der Filtrationsmengen aus ihrem Gewichte zu berechnen, war das letzte mit dem jedesmaligen specifischen Gewichte zu dividiren. Nun waren zwar bei den über Filtrationsgeschwindigkeit angestellten Versuchen diese Mengen immer so klein, dafs eine genaue specifische Gewichtsbestimmung sich mit ihnen nicht ausführen liefs. Allein eine grofse Zahl von anderen Versuchen lehrte, dafs wenigstens bei den im Folgenden zur Anwendung kommenden Salzen das Filtrat in seiner chemischen Zusammensetzung von der ursprünglichen Flüssigkeit nur sehr wenig abweicht und dafs man daher bei jener Berechnung der Volumina das specifische Gewicht der ursprünglichen Flüssigkeit unbedenklich für das des Filtrates nehmen kann. Schon Ludwig schliefst diesen Umstand in einer Abhandlung über die endosmotische Theorie (Zeitschrift für rationelle Medicin VIII, S. 1, Pogg. Ann. LXXVIII, S. 307), aus zwei Versuchen, bei welchen er Salzwasser von 19,07 Proc. einmal 23 Stunden lang bei 0,66 bis 0,24 M. Druck, das anderemal 20 Stunden lang bei 0,42 bis 1,00 M.

Digitized by Google

Druck filtrirt und den Procentgehalt des Filtrates resp. 19,04 und 19,33 gefunden hat. Doch schienen diese Versuche ihrer Vereinzelung und auch der Differenz wegen, welche der zweite dennoch zeigt, eine Wiederholung und Erweiterung zu verdienen. Auflösungen von verschiedenen Salzen in destillirtem Wasser, welche zuvor wiederholt durch Papier filtrirt worden, wurden unter verschiedenem Druck durch verschiedene Membranen filtrirt, der Verdunstung auf die oben beschriebene Weise vorgebeugt und die Beschaffenheit der ursprünglichen Lösung und des Filtrates bald durch das specifische Gewicht, bald durch Abdampfen, bei zusammengesetzten Lösungen durch Fällen des einen bestimmt. Die genauesten derartigen Versuche, welche ich allein hier mittheilen will, schreiben sich aus der Zeit, wo ich der gröfseren Regelmäfsigkeit der Filtration wegen Dünndarm vom Rinde, gewöhnlich doppelt überspannt, später Herzbeutel als Membran brauchte; jedoch kann ich hinzufügen, dafs auch bei der Filtration durch Kalbsblase oder Schweinsblase die Resultate desto genauer hiermit übereinstimmten, je sorgfältiger die Versuche angestellt wurden. Die Membran war bei diesen Versuchen über die chemische Beschaffenheit des Filtrats immer von Anfang an völlig getrocknet, damit nicht der Wassergehalt einer feuchten Membran die Concentration des Filtrats ändere. — Es folgt hier eine kurze Anführung einiger Versuche über die Beschaffenheit des Filtrates bei denjenigen Salzlösungen, deren Filtrationsgeschwindigkeit später erörtert werden soll:

Versuch vom 1. Juli 1854 über Beschaffenheit des Filtrats bei *Glaubersalzlösung*. — Membran: Dünndarm des Rinds; Druck 1,843 M.; Temperatur: 21°,3; Dauer der Filtration: 4 Stunden; Durchflufsmenge: 134,04 Gr.; specifisches Gewicht der ursprünglichen Lösung: 1,04519; des Filtrats 1,04521; Differenz: + 0,00002.

Versuch vom 16. Juli 1854 über denselben Gegenstand. — Membran: Dünndarm des Rinds, doppelt überspannt; Druck: 1,776 M.; Temperatur: 23°,5; Dauer: 3 Stunden; Filtra-

Digitized by Google

tionsmenge: 76,20 Gr.; spec. Gew. der ursprünglichen Lösung 1,058149; des Filtrates: 1,058304; Differenz +0,000165.

Versuch vom 20. Juli 1854 über Beschaffenheit des Filtrats bei Lösung von *salpetersaurem Kali*. — Membran: Dünndarm des Rinds; Doppeltdruck: 1,727 M.; Temperatur: 26°,2; Dauer: $3\frac{1}{12}$ Stunden; Filtrationsmenge: 85,52 Gr.; specifisches Gewicht der ursprünglichen Lösung: 1,067579; des Filtrates: 1,067610; Differenz +0,000031.

Versuch vom 11. October 1854 über Beschaffenheit des Filtrates bei *Kochsalzlösung*. — Membran: Dünndarm des Rinds, doppelt. Druck: 1,740 M.; Temperatur 18°,5; Dauer: 3 Stunden. Filtrationsmenge: 28,70 Gr.; specifisches Gewicht der ursprünglichen Lösung: 1,08834; des Filtrates: 1,08893; Differenz +0,00059.

Versuch vom 12. October 1854 über denselben Gegenstand. — Membran: doppelter Dünndarm des Rinds; Druck: 1,740 M.; Temperatur: 19°,0; Dauer: $3\frac{1}{2}$ Stunden; Filtrationsmenge: 42,00 Gr.; specifisches Gewicht der ursprünglichen Lösung: 1,11850; des Filtrates: 1,11906; Differenz: 0,00056.

In den beiden letzten Versuchen mufsten die specifischen Gewichtsbestimmungen des Filtrats der geringen Menge wegen mit einem kleineren Glaskörper als gewöhnlich vorgenommen werden und sind daher minder zuverlässig.

Bei allen bisher genannten Versuchen zeigt sich das Filtrat ein wenig specifisch schwerer als die ursprüngliche Flüssigkeit. Um zu prüfen, in wie weit diese Erscheinung auf Rechnung der organischen Bestandtheile der Membran gebracht werden müsse, welche dem Filtrat jedesmal beigemischt sind, und in wie weit auf Rechnung einer Vermehrung des Procentgehaltes an Salz schlug ich einen doppelten Weg ein: Erstlich filtrirte ich destillirtes Wasser vom specifischen Gewicht 1,000000 und untersuchte das specifische Gewicht des Filtrats; zweitens bestimmte ich den Salzgehalt des Filtrats einer Kochsalzlösung durch Abdampfen und Glühen.

Versuch vom 11. Aug. 1854. Filtration von *destillirtem*

Digitized by Google

Wasser. — Membran: Dünndarm des Rinds, doppelt; Druck: 1,762 M.; Temperatur: 23°,1; Dauer: 6 Stunden; Filtrationsmenge: 99,18 Gr.; specifisches Gewicht des Filtrats: 1,000141.

Versuch vom 14. Sept. 1854 über denselben Gegenstand. — Membran: Dünndarm des Rindes, doppelt. Druck: 1,762 M.; Temperatur: 20°; Dauer: 11 Stunden; Filtrationsmenge: 116,05 Gr.; specifisches Gewicht des Filtrats: 1,000109.

In beiden Versuchen hatte ich die im Filtrate enthaltenen schleimigen Bestandtheile durch Alkohol zu fällen versucht und nach 24stündigem Stehen aufs Filter gebracht. Doch ging die Flüssigkeit nicht klar durchs Filter. Das letzte zeigte, als die 116 Gr. des zweiten Versuchs darauf gebracht worden waren, und das Filter vorher und nachher bei 110° getrocknet war, eine Gewichtszunahme von nur 0,0071 Gr. Ueber das specifische Gewicht getrockneten Schleims ist mir nichts bekannt, das des Fibrins ist 1,2858, des Albumins 1,2746; nimmt man das specifische Gewicht der dem Filtrate überhaupt beigemengten organischen Substanzen in runder Summe 1,25 und das des Filtrates von destillirtem Wasser 1,0001 an, setzt auch voraus, dafs durch die Auflösung der organischen Stoffe im Wasser keine weitere Verdichtung derselben erfolge, so geht aus der Gleichung $\frac{100}{100-x+\frac{x}{1,25}}=1,0001$ hervor, dafs die Menge der organischen Substanz $x=0,05$ Proc. sey. Wird dieselbe Menge einer Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,05, 1,10, 1,15, 1,20, 1,25 beigemengt, so erhöht sich deren specifisches Gewicht dadurch resp. um 0,000084, 0,000066, 0,000048, 0,000024, 0,000000.

Versuch vom 24. März 1855. Filtration von *Kochsalzlösung.* — Membran: Herzbeutel des Rindes. *a*) Druck: 1,250 M.; Temperatur: 16°,6; Dauer: $3\frac{1}{6}$ Stunde; Filtrationsmenge: 96 Gr.; *b*) Druck: 1,952 M.; Temperatur 16°,1; Dauer: $2\frac{1}{6}$ Stunden; Filtrationsmenge: 98 Gr.; specifisches

Digitized by Google

Gewicht der ursprünglichen Flüssigkeit: 1,117642; des Filtrats *a*: 1,117684; des Filtrates *b*: 1,117740; Differenz für *a*: 0,000042; für *b*: 0,000098.

Bei der Kochsalzbestimmung durch Abdampfen ergab sich von der Quantität *g* (Tabula 11) als fester Rückstand nach Trocknen bei 140° die Menge s_1, nach dem Glühen die Menge s_2, zwischen beiden die Differenz *d*, und als der aus *g* und s_2 berechnete Procentgehalt *p*.

Tabula 11.

g		s_1	s_2	*d*	*p*
20,3289gr	der urprüngl. Flüssigk.	3,2406	3,2070	0,0336	15,7756
23,0676	des Filtrates *a*	3,6897	3,6404	0,0493	15,7814
24,5530	» *b*	3,9207	3,8774	0,0433	15,7919.

Nach diesem letzten Versuche hat das höhere specifische Gewicht des Filtrates nicht blofs in der Beimengung organischer Substanz, sondern in dem wirklichen Salzgehalte seinen Grund, und zwar ist dessen Ueberschufs über den ursprünglichen Salzgehalt bei gröfserem Druck bedeutender. Immerhin sind aber diese Differenzen so klein, dafs man zur Berechnung des Volumens des Filtrates aus seinem Gewichte ohne merklichen Fehler das specifische Gewicht der ursprünglichen Flüssigkeit benutzen kann.

Ein ähnliches Resultat ergaben die Filtrationsversuche, welche ich mit Auflösungen mehrerer Salze in dem Wasser anstellte.

Versuch vom 17. October 1854. — 750,21 Gr. *Kalisalpeterlösung* vom specifischen Gewicht 1,141926 und 689,25 Gr. *Glaubersalzlösung* vom specifischen Gewicht 1,071722 wurden zu einer Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,108203 gemischt (bei der Mischung hatte eine Verdichtung stattgefunden, da bei einer mechanischen Mengung das specifische Gewicht des Gemisches 1,107198 seyn mufste). Die Flüssigkeit wurde bei 1,740 M. Druck und 16°,5 C. durch ein doppeltes Stück, vorher noch nicht gebrauchten Dünndarmes vom Rind filtrirt, das Filtrat zweimal seinem specifischen Gewichte nach, und sowie die ursprüngliche Flüssigkeit mittelst Chlorbaryum auch seinem

Digitized by Google

Schwefelsäuregehalt nach geprüft. Bei der letzteren Untersuchung wurden 30 bis 40 Gr. der Lösung in ein Becherglas gebracht, mit Chlorbaryumlösung im Ueberschufs versetzt, nach 14stündigem Stehen die Flüssigkeit abgegossen und filtrirt, der Niederschlag mit heifser Salmiaklösung angerührt und auf dasselbe Filter gebracht, erst mit heifser Salmiaklösung, dann mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis Schwefelsäure nicht mehr getrübt wurde, das Filter getrocknet und mit einer Liebig'schen Lampe geglüht. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

Tabula 12.

	Dauer	Menge d. Filtrats	Specifisches Gewicht	Proc. an Schwefelsäure
Ursprüngl. Flüssigk.	—	—	1,008203	2,1093
Erstes Filtrat	7h 30′ – 9h 40′	36,61	1,10829 – 1,10833	2,1230
Zweites Filtrat	9 48 – 1 8	67,88	1,10805 – 1,10806	2,1197

Hiernach enthält das Filtrat 0,0104 bis 0,0137 Proc. Schwefelsäure mehr; der Gehalt an Salpeter wurde nicht untersucht, nach dem specifischen Gewicht des zweiten Filtrats zu urtheilen, würde derselbe im Filtrat geringer seyn, als in der ursprünglichen Flüssigkeit, vorausgesetzt dafs die beiden Salze als solche in der gemischten Lösung bleiben; das erhöhte specifische Gewicht des ersten Filtrats würde sich aus der anfänglich reichlicheren Beimischung organischer Substanz erklären. Zur Controle sey noch bemerkt, dafs wenn man aus dem specifischen Gewicht der zu der gemischten Lösung benutzten Glaubersalzlösung nach obiger Tab. 10 den Procentgehalt derselben und hieraus den Procentgehalt der gemischten Lösung an Schwefelsäure berechnet, man findet 2,1115, also einen von dem durch chemische Analyse gefundenen Werth nur äufserst wenig abweichenden.

Versuch vom 21. October 1854 über denselben Gegenstand. — Die im vorigen Versuche benutzte Doppellösung, welche jedoch durch Verdunstung sich in ihrem Procentgehalte verändert hatte, wurde bei 1,740 M. Druck und

Digitized by Google

16°,5 durch 2 neue Stücken Dünndarm filtrirt. In 4¼ Stunden war die Filtrationsmenge: 49,79 Gr.; specifisches Gewicht der ursprünglichen Lösung: 1,109491; des Filtrats: 2,1553 Proc.

Versuch vom 4. November 1854. — 591,87 Gr. *Kochsalzlösung* vom spec. Gewicht: 1,118083 und 594,98 Gr. *Kalisalpeterlösung* vom specifischen Gewicht: 1,123811 wurden gemischt zu einer Lösung vom specifischen Gewicht: 1,122314 (auch hier hat eine Verdichtung stattgefunden). Bei 1,740 M. Druck und 15°,0 C. wurde diese Flüssigkeit durch zwei neue übereinander gespannte, zwar völlig getrocknete Stücke Dünndarm filtrirt, das Filtrat seinem specifischen Gewichte nach und sowie die ursprüngliche Flüssigkeit seinem Chlorgehalte nach untersucht. Bei der letzten Untersuchung wurden etwa 10 Gr. der Lösung mit Silberlösung im Ueberschufs versetzt, der Niederschlag in ein Tropfglas gebracht, ausgewaschen bis Kochsalzlösung keinen Niederschlag gab und bei 108° getrocknet. Endlich wurden, um den gesammten Gehalt an festen Bestandtheilen zu erfahren, 10 bis 20 Gr. der Lösung in einem Tiegel abgedampft, bis zum Schmelzpunkte des Salpeters erhitzt und der Rückstand gewogen. In der folgenden Tabelle, Tab. 13, bedeutet *u* die ursprüngliche Flüssigkeit, *a* das erste, *b* das zweite Filtrat, Na Cl die Procente des Kochsalzgehaltes, *r* die Procente des festen Rückstands überhaupt, KO NO_5 die Procente des Salpetergehaltes. Na Cl für die ursprüngliche Flüssigkeit und *r* für das zweite Filtrat sind zweimal bestimmt worden.

Tabula 13.

	Dauer d. Filtr.	Menge	spec. Gew.	Na Cl	*r*	KO, NO_5
u	—	—	1,122314	7,8453-7,8411	17,0875	9,2443
a	6h 30′ - 1h 40′	45,12	1,122218	7,8554	17,0814	9,2216
b	1 44 - 5 44	61,05	1,122266	7,8458	17,0812-17,0816	9,2376

Das Ergebnifs dieser Versuche ist, dafs bei der Filtration zusammengesetzter Salzlösungen der Unterschied zwischen der Beschaffenheit der ursprünglichen Flüssigkeit und des Filtrats gröfser zu seyn scheint, als bei einfachen Lösun-

Digitized by Google

gen; dafs hier namentlich nicht jedesmal das Filtrat specifisch schwerer ist; dafs bei einer Mischung von Salpeterlösung mit Glaubersalzlösung oder mit Kochsalzlösung der Gehalt des Filtrates in Bezug auf Salpeter geringer, in Bezug auf das andere Salz gröfser erscheint, dafs aber auch diese Unterschiede nur sehr unbedeutend sind und daher bei Berechnung der Volumina des Filtrats das specifische Gewicht desselben ohne merklichen Fehler dem der ursprünglichen Flüssigkeit gleich gesetzt werden kann.

Die Versuche über die Filtrationsgeschwindigkeit irgend einer Lösung wurden nun so angestellt, dafs mit Benutzung des oben beschriebenen Apparates und unter Anwendung derselben Druckhöhe und derselben Membran zuerst destillirtes Wasser, dann nach schneller Entleerung des Mariotte'schen Gefäfses und der Schläuche und sofortiger Füllung derselben mit der betreffenden Lösung diese letztere, endlich nochmals destillirtes Wasser filtrirt ward. Dabei trug ich Sorge, dafs die Membran sich zu Anfang in einem solchen Zustande befand, und im Laufe des Versuchs so geschont wurde, dafs eine möglichst sich gleichbleibende Durchlässigkeit derselben erwartet werden konnte. Die trotzdem eintretenden geringen Aenderungen derselben wurden dadurch eliminirt, dafs aus der ersten und letzten Filtration des destillirten Wassers das Mittel gezogen und somit die Durchflufsmengen auf diejenige Durchlässigkeit reducirt wurden, welche der Membran in der mittleren Zeit des ganzen Versuchs zukam. Wenn ich die Filtrationsgeschwindigkeit verschiedener Lösungen L_1, L_2, L_3 desselben Salzes untersuchte, so nahm ich entweder jede derselben zwischen je zwei Filtrationen destillirten Wassers (W), so dafs ich für die auf einander folgenden Partialversuche das Schema WL_1, WL_2, WL_3 erhielt, oder ich ordnete symmetrisch um eine Filtration, welche den in der Mitte liegenden Zeitraum ausfüllte, die Filtrationen der übrigen Flüssigkeiten, wie dieſs durch das Schema $W\,L_1\,L_2\,L_3\,L_2\,L_1\,W$ angedeutet wird. Im ersteren Fall zog ich das Mittel aus je zwei auf einander folgenden Filtrationen von

Digitized by Google

Wasser und verglich diefs mit der Filtrationsmenge der zwischenliegenden Lösung; im letztern zog ich die Mittel aus je zwei Filtrationen derselben Flüssigkeit und verglich diese mit der Filtrationsmenge der für den mittelsten Zeitraum gewählten Lösung. Dabei beobachtete ich in jedem einzelnen Partialversuche ein völlig gleiches Verfahren, damit die unvermeidlichen Aenderungen der Durchlässigkeit von einem zum andern möglichst gleich grofs blieben. Die gewogenen Filtrationsmengen wurden durch das specifische Gewicht der Lösung dividirt, um das Volumen des Filtrats zu erfahren. Ferner waren die beobachteten Filtrationsmengen auf gleichen Druck zu reduciren, da der Druck mit dem specifischen Gewicht der Lösung bei gleich bleibender Druckhöhe sich änderte. Nach §. 4 ist $Q = k(a' + P)$; ist daher die Menge Q, welche dem Drucke P entspricht, auf den Druck P' zu reduciren, so geschieht diefs nach der Proportion $Q' : Q = k(a' + P') : k(a' + P)$, woraus $Q' = Q\frac{a'+P'}{a'+P}$. Berechnet man nun statt dessen Q' unter Voraussetzung der Proportionalität mit dem Drucke als $Q' = Q\frac{P'}{P}$, so ist der dabei begangene Fehler $c = Q\left(\frac{a'+P'}{a'+P} - \frac{P'}{P}\right) = Q\frac{a'(P-P')}{(a'+P)P}$. In den folgenden Versuchen wird P' immer $= 1{,}733$ Meter seyn, P aber zwischen diesem Werthe und etwa 1,850 M. liegen. Gegen P ist daher a', welches oben zwischen 0,114 und 0,174 gefunden wurde und überhaupt bei Anwendung verschiedener Membranen einen sich nahe gleichbleibenden Werth zu haben scheint, klein genug, um es im Nenner bei dem ohnehin kleinen Werth von c vernachlässigen zu können. Dann ist $c = Q\frac{a'(P-P')}{PP}$. Ist nun s das specifische Gewicht der filtrirten Lösung, P' die jedesmal angewendete Druckhöhe, so ist $c = Q\frac{a'(s-1)P'}{s.s.P'.P'} = Q\frac{a'(s-1)}{s.s.P'}$. Setzt man $a' = 0{,}150$, und $P' = 1{,}733$, so ist also $c = Q\,0{,}086\frac{s-1}{s.s}$; das heifst der unter Voraussetzung der Proportionalität mit dem Druck berechnete Werth der Fil-

Digitized by Google

trationsmenge ist noch um $8{,}6\frac{s-1}{s.s}$ Proc. zu vermindern. Hierbei bemerke ich, dafs ich diese Methode, die bei gleichen Druckhöhen der verschiedenen Flüssigkeiten beobachteten Filtrationsmengen durch Rechnung auf gleichen Druck zu reduciren, einer andern, scheinbar näher liegenden vorzog, nämlich der Methode, jedesmal die Entfernung des Mariotte'schen Gefäfses von der Membran nach Mafsgabe des specifischen Gewichts der filtrirten Lösung zu ändern, um gleichen Druck zu erzielen; weil bei dem letzteren Beobachtungsfehler leichter möglich waren. Denn ein Irrthum von 0,01 M. in der Druckhöhe hätte schon einen Fehler von 0,578 Proc. in der Filtrationsmenge herbeigeführt, also einen Fehler, der nicht kleiner ist, als die meisten Werthe von *c* selbst, also jedenfalls gröfser, als die bei dieser Correction begangenen Fehler.

Endlich reducirte ich unter Benutzung der Formel von Poiseuille alle Beobachtungen auf gleiche Temperatur, kraft der in §. 3 gewonnenen Resultate. Dabei setzte ich freilich voraus, dafs die Filtrationsgeschwindigkeit der verschiedenen Lösungen sich nach demselben Gesetze mit der Temperatur ändere, wie die des Wassers; doch glaubte ich mich wenigstens innerhalb der sehr engen Temperaturgränzen der Versuche hierzu berechtigt, da Girard in der genannten Abhandlung *Mém. de l'Inst.* 1816 *p.* 230 ausdrücklich sagt: »Wenn man die Beobachtungen graphisch construirt, indem man die Temperaturen zu Abscissen und die Durchflufszeiten für $\frac{1}{4}$ Liter zu Ordinaten nimmt, so sieht man, dafs alle den verschiedenen Flüssigkeiten zugehörigen Curven einen ähnlichen Gang befolgen.«

Ich bemerke noch, dafs ich zu Anfang jedes Partialversuchs durch schnelles Abfliefsenlassen aus dem zweiten Schlauche den ganzen Apparat mit der betreffenden Lösung ausspülte, dafs ich auch dann noch 5 bis 10 Minuten zu verziehen pflegte, ehe ich das Gefäfs zum Sammeln des Filtrates unterstellte, damit der Rückstand von der vorher filtrirten Flüssigkeit, mit dem sich die Membran vollge-

Digitized by Google

sogen, entfernt werde. Auch war die Membran immer von Anfang her bereits feucht und ich überzeugte mich immer vor Beginn des ersten Partialversuchs, dafs die Durchlässigkeit der Membran annähernd constant war.

Ich werde hier nur diejenigen Versuche aufnehmen, die in jeder Hinsicht den allerdings zu mäfsigenden Ansprüchen zu entsprechen schienen, welche man überhaupt wie ich glaube bei der Schwierigkeit des Gegenstandes und namentlich bei der grofsen Empfindlichkeit der Membran stellen darf; die grofse Zahl der fragmentarischen und durch den oder jenen Umstand einigermafsen entstellten Versuche aber werde ich auslassen, obgleich sie in ihren Bruchstücken die Resultate jener bestätigten.

I. Filtration von salpetersaurem Kali.

Versuch vom 25. Aug. 1855. Membran: Herzbeutel vom Rind. In der folgenden Tabelle bezeichnet s das specifische Gewicht, p den hieraus berechneten Procentgehalt der filtrirten Lösung, t die Temperatur der Luft, welche zugleich diejenige der Flüssigkeit und der Membran war, Q das Gewicht der Filtrationsmenge, Q_{22} dasselbe nach Poiseuille's Formel auf 22° reducirt, Q' die nach dem Gesetze der Proportionalität mit dem Drucke auf den Druck von 1,733 M. Wasser reducirten Volumina der Durchflufsmengen einer Stunde, wobei das Mittel aus den zwei der gleichen Flüssigkeit zugehörenden Partialversuche genommen und neben die früheren von beiden geschrieben ist; Q'' bezeichnet dieselben Volumina, wenn das des destillirten Wassers gleich 100 gesetzt wird, c die Correction, welche nach der oben entwickelten Weise wegen der verschiedenen Druckkräfte anzubringen ist, Q''' den hiernach corrigirten Werth.

Digitized by Google

Tabula 14.

No.	Flüssigkeit	s	p	Zeit	t	Q	Q_{22}	Q'	Q''	c	Q'''
I	dest. WWasser	1,000000	0	1h 49′ — 2h 4′	22°,1	3,12	3,113	14,502	100,00	0	100,000
II	L_1	1,014083	2,2439	2 16 — 2 31	22 ,2	2,93	2,916	13,369	92,186	0,108	92,078
III	L_2	1,028681	4,5517	2 40 — 2 55	22 ,4	3,19	3,160	12,844	88,569	0,206	88,363
IV	L_3	1,062990	9,8319	3 5 — 3 20	22 ,4	3,675	3,640	13,560	93,504	0,448	93,056
V	L_4	1,100697	15,373	3 30 — 3 45	23 ,0	4,440	4,333	14,849	102,39	0,731	101,659
VI	L_5	1,126236	18,930	3 55 — 4 15	22 ,3	6,660	6,612	15,639	107,84	0,923	106,917
VII	L_4			4 26 — 4 41	23 ,2	4,800	4,662				
VIII	L_3			4 51 — 5 6	23 ,0	4,12	4,021				
IX	L_2			5 17 — 5 32	23 ,0	3,725	3,636				
X	L_1			5 42 — 5 57	23 ,0	4,055	3,958				
XI	dest. WWasser			6 7 — 6 22	23 ,0	4,24	4,138				

Versuch vom 18. Sept. 1855. — Temperatur constant 18°; Membran: Herzbeutel vom Rind.

Tabula 15.

No.	Flüssigkeit	s	p	Zeit	Q	Q'	Q''	c	Q'''
I	dest. WWasser	1,0	0	1h 24′ — 1h 29′	0,75	3,24	100,00	0	100
II	L_4	1,128182	19,222	1 45 — 2 0	1,11	3,488	107,67	0,930	106,74
III	dest. WWasser	1,0	0	2 13 — 2 28	0,87	3,82	100	0	100
IV	L_3	1,100307	15,313	2 42 — 2 57	1,18	3,900	102,06	0,727	101,33
V	dest. WWasser	1,0	0	3 10 — 3 25	1,04	4,32	100	0	100
VI	L_2	1,064370	10,047	3 36 — 3 51	1,13	3,988	92,315	0,451	91,864
VII	dest. WWasser	1,0	0	4 3 — 4 18	1,12	4,74	100	0	100
VIII	L_2	1,033686	5,3460	4 33 — 4 48	1,14	4,268	90,034	0,244	89,790
IX	dest. WWasser	1,0	0	5 0 — 5 15	1,25				

Digitized by Google

II. Filtration von salpetersaurem Natron.

Versuch vom 4. September 1855. Membran: Herzbeutel vom Rind.

Tabula 16.

No.	Flüssigkeit	s	p	Zeit	t	Q	$Q_{25,1}$	Q'	Q''	c	Q'''
I	dest. Wasser	1	0	$0^h\ 48' - 1^h\ 0'$	25,1	2,04	2,04	11,725	100	0	100
II	L_1	1,045162	6,6684	1 13 — 1 25	25,1	2,19	2,19	10,95	85,494	0,304	85,190
III	dest. Wasser	1	0	1 35 — 1 47	25,1	2,65	2,65	13,625	100	0	100
IV	L_2	1,088083	12,6643	1 58 — 2 13	25,1	3,244	3,244	10,959	80,435	0,515	79,920
V	dest. Wasser	1	0	2 26 — 2 41	25,1	3,50	3,50	14,075	100	0	100
VI	L_3	1,164985	23,3653	2 56 — 3 11	25,5	3,806	3,740	11,023	78,315	0,818	77,497
VII	dest. Wasser	1	0	3 27 — 3 42	25,1	3,54	3,54				

Versuch vom 15. September 1855. Membran: Herzbeutel vom Rind. Temperatur: 17°,5.

Tabula 17.

No.	Flüssigkeit	s	p	Zeit	Q	Q'	Q''	c	Q'''
I	dest. Wasser	1	0	$2^h\ 22' - 2^h\ 37'$	0,895	4,530	100	0	100
II	L_1	1,045244	6,6806	2 53 — 3 8	1,050	3,846	84,90	0,302	84,598
III	dest. Wasser	1	0	3 23 — 3 38	1,370	5,670	100	0	100
IV	L_2	1,087911	12,6395	3 51 — 4 6	1,350	4,562	80,49	0,514	79,976
V	dest. Wasser	1	0	4 18 — 4 33	1,465	6,020	100	0	100
VI	L_3	1,164611	23,3123	4 45 — 5 0	1,600	4,719	78,38	0,818	77,562
VII	dest. Wasser	1	0	5 12 — 5 27	1,545				

Digitized by Google

III. Filtration von Glaubersalzlösungen.

Versuch vom 13. November 1855. Membran: Herzbeutel vom Rind. Die Temperatur der Luft war constant $t_1 = 15{,}1$, die der Flüssigkeit im Mariotte'schen Gefäfse t_2 schwankt zwischen 17°,1 und 15°,1 und es wurde daher die mittlere Temperatur t der Membran nach der in §. 4 begründeten Formel $t = \frac{3t_1 + t_2}{4}$ berechnet. p bedeutet den Procentgehalt ausgedrückt in krystallisirtem Glaubersalz, p' in wasserfreiem.

Tabula 18.

No.	Flüssigkeit	s	p	p'	Zeit	t	Q	Q_{15}	Q'	Q''	c	Q'''
I	dest. Wasser	1	0	0	$2^h\ 31' - 2^h\ 46'$	15,2	1,615	1,607	6,438	100	0	100
II	L_3	1,107746	26,5946	11,7531	3 38 — 3 53	15,6	1,935	1,905	6,210	96,46	0,728	95,732
III	dest. Wasser	1	0	0	4 10 — 3 25	15,2	1,620	1,612	6,544	100	0	100
IV	L_2	1,057086	14,3667	6,3492	4 44 — 4 59	15,4	1,700	1,682	6,020	92,007	0,404	91,603
V	dest. Wasser	1	0	0	5 16 — 5 31	15,0	1,660	1,660	6,920	100	0	100
VI	L_1	1,022729	5,7622	2,5465	5 46 — 6 1	15,4	1,595	1,578	6,034	87,20	0,163	87,037
VII	dest. Wasser	1	0	0	6 17 — 6 32	15,1	1,805	1,800				

Versuch vom 20. November 1855. Membran: Herzbeutel vom Rind. Die Temperatur der Luft t_1 schwankte zwischen 14,1 und 17,0, die der Flüssigkeit im Mariotte'schen Gefäfs t_2 zwischen denselben Gränzen; beide waren immer nahe einander gleich; die mittlere Temperatur der Membran t wurde nach der Formel $t = \frac{3t_1 + t_2}{4}$ berechnet. Die unmittelbar beobachtete Filtrationsmenge Q wurde für die Partialversuche I bis III auf die Temperatur 14°, für die Partialversuche III bis VII auf 16° reducirt.

Digitized by Google

Tabula 19.

No.	Flüssigkeit	s	p	p'	Zeit	t	Q	Q_{14}	Q'	Q''	e	Q'''
I	dest. Wasser	1	0	0	$1^h\ 54' - 2^h\ 24'$	14,19	2,972	2,968	7,000	100	0	100
II	L_1	1,022650	5,7316	2,5330	2 54 — 3 54	14,14	6,390	6,365	6,365	86,95	0,162	86,79
III	dest. Wasser	1	0	0	4 10 — 4 40	14,8	4,125	4,039				
								Q_{16}				
III	dest. Wasser	1	0	0	4 10 — 4 40	14,8	4,125	4,253	8,456	100	0	100
IV	L_3	1,095528	23,6807	10,4654	5 1 — 5 31	17,0	4,905	4,781	7,967	94,22	0,645	93,575
V	dest. Wasser	1	0	0	5 48 — 6 18	16,7	4,279	4,203	8,787	100	0	100
VI	L_2	1,056173	14,1370	6,2477	6 39 — 7 9	16,7	4,610	4,485	8,970	91,503	0,396	91,107
VII	dest. Wasser	1	0	0	7 26 — 7 56	16,19	4,608	4,584				

IV. Filtration von Kochsalzlösung.

Der Versuch vom 13. November 1855 schlofs sich in seinen Nummern I bis V dem unter Tabula 18 bereits mitgetheilten Versuche von demselben Datum an. Die Partialversuche VI bis VIII dagegen folgten unmittelbar dem unter Tabula 19 soeben mitgetheilten Versuche vom 20. November.

Tabula 20.

No.	Flüssigkeit	s	p	Zeit	t	Q	Q_{15}	Q'	Q''	c	Q'''
I	dest. Wasser	1	0	$6^h\ 17' - 6^h\ 32'$	15,1	1,805	1,800	7,500	100,0	0	100
II	L_3	1,181428	24,120	6 48 — 7 3	15,2	1,955	1,945	5,574	74,32	0,831	73,489
III	dest. Wasser	1	0	7 17 — 7 32	15,0	1,950	1,950	7,830	100,0	0	100
IV	L_2	1,105640	14,412	7 44 — 7 59	15,2	1,940	1,932	6,312	80,74	0,600	80,14
V	dest. Wasser	1	0	8 14 — 8 29	15,0	1,965	1,965				
							Q_{16}				
VI	dest. Wasser	1	0	7 26 — 7 56	16,19	4,608	4,584	9,633	100,0	0	100
VII	L_1	1,037783	5,251	8 3 — 8 33	15,85	4,460	4,481	8,322	86,39	0,261	86,129
VIII	dest. Wasser	1	0	9 0 — 9 30	15,52	4,985	5,049				

Digitized by Google

Filtration von Lösungen von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron.

Versuch vom 4. December 1855. — 602,5 Gr. Kalisalpeterlösung vom specifischen Gewicht 1,119610 und folglich 18,0869 Proc. und 551,0 Gr. Natronsalpeterlösung vom specifischen Gewicht 1,154822 und folglich 21,2774 Proc. wurden vermischt zu einer Lösung L_1 vom specifischen Gewicht 1,135661 (an den Wänden des Mischgefäfses befanden sich einige Tropfen destillirten Wassers). In 100 Gr. der Lösung waren also 9,447 Gr. Kalisalpeter, 10,164 Gr. Natronsalpeter und 80,389 Gr. destillirtes Wasser enthalten. Diese Lösung wurde noch durch destillirtes Wasser zu drei schwächeren Lösungen L_2, L_3, L_4 verdünnt, deren Procentgehalt p aus dem specifischen Gewicht s berechnet wurde durch die näherungsweise richtige Formel $p : p' = (s-1) : (s'-1)$. Die Temperatur der Luft schwankte zwischen 14,0 und 16,3, die der Flüssigkeit im Mariotte'schen Gefäfs zwischen 15°,7 und 17°,4. Q'_{15} bedeutet die auf 15° reducirte Durchflufsmenge einer Stunde. Die Partialversuche I bis VII wurden in unmittelbarer Aufeinanderfolge, die VIII bis X am folgenden Tage mit derselben Membran angestellt, nachdem die letztere die Nacht über eingetaucht geblieben war.

Tabula 21.

No.	Flüssigkeit	s	p	Filtrationszeit	t	Q	Q'_{15}	Q''	c	Q'''
I	dest. Wasser	1	0	$2^h\ 37' - 2^h\ 57'$	15,61	3,77	11,129	100	0	100
II	L_1	1,135661	19,611	3 14 — 3 34	16,01	5,22	15,246	94,934	0,859	94,075
III	dest. Wasser	1	0	3 54 — 4 54	14,62	13,44	13,776	100	0	100
IV	L_2	1,068983	9,9722	5 21 — 5 41	15,56	4,49	13,273	81,195	0,421	80,774
V	dest. Wasser	1	0	5 58 — 6 18	16,17	5,10	14,834	100	0	100
VI	L_3	1,039729	5,7432	6 35 — 6 55	16,62	4,78	13,733	82,555	0,261	82,294
VII	dest. Wasser	1	0	7 17 — 7 47	15,28	8,03	15,943			
VIII	dest. Wasser	1	0	9 22 — 10 22	12,85	15,748	16,644	100	0	100
IX	L_4	1,021512	3,1098	10 43 — 11 3	13,90	4,965	15,329	86,054	0,153	85,901
X	dest. Wasser	1	0	11 18 — 11 38	15,69	5,940	17,499			

Digitized by Google

Versuch vom 5. December 1855. — Derselbe schloſs sich dem letzten Theile des vorhergehenden Versuchs unmittelbar an. 87,80 Gr. Kalisalpeter und 43,90 Gr. Natronsalpeter wurden in 507,46 Gr. destillirten Wassers aufgelöst, so daſs 100 Gr. der Lösung 20,6052 Gr. Salz enthielten, wovon $\frac{2}{3}$ Kalisalpeter und $\frac{1}{3}$ Natronsalpeter war. Diese Lösung L_1 wurde noch durch destillirtes Wasser auf die Lösungen L_2, L_3, L_4 verdünnt, deren Procentgehalt auf die erwähnte Weise aus dem specifischen Gewicht berechnet wurde. Bis zum Partialversuch VII wurden die Durchfluſsmengen auf die Temperatur 16°, von da an auf 14° reducirt.

Tabula 22.

No.	Flüssigkeit	s	p	Filtrationszeit	t	Q	Q'_{16}	Q''	c	Q'''
I	dest. Wasser	1	0	11h 18′ — 11h 38′	15,69	5,940	17,964	100	0	100
II	L_1	1,142539	20,6052	12 1 — 1 1	15,64	23,195	23,407	98,392	0,024	97,368
III	dest. Wasser	1	0	1 25 — 1 45	15,71	6,115	18,484	100	0	100
IV	L_2	1,093081	13,456	2 4 — 2 24	16,57	6,895	20,382	87,426	0,586	86,840
V	dest. Wasser	1	0	2 41 — 3 1	16,44	6,925	20,540	100	0	100
VI	L_3	1,060618	8,7618	3 20 — 3 40	16,15	6,440	19,243	79,761	0,369	79,392
VII	dest. Wasser	1	0	3 57 — 4 17	14,80	7,225	22,355			
							Q'_{14}			
VII	dest. Wasser	1	0	3 57 — 4 17	14,80	7,225	21,216	100	0	100
VIII	L_4	1,033682	4,8690	4 34 — 4 54	14,62	6,22	18,354	80,888	0,219	80,669
IX	dest. Wasser	1	0	5 15 — 5 35	13,76	7,040	21,256			

Digitized by Google

Die Resultate der in Tabula 14 bis 20 enthaltenen Versuche sind durch die Curven Fig. 2 Taf. V graphisch dargestellt, wo die Abscissen den Procentgehalt, die Ordinaten die Filtrationsgeschwindigkeit der jedesmaligen Lösung bezeichnen. Hierbei haben Tabula 14 und 15, ebenso 16 und 17, endlich 18 und 19 ihrer guten Uebereinstimmung wegen je eine Curve I, II und III geliefert; III_a entspricht dem nach krystallisirten Glaubersalz, III_b dem nach wasserfreien Glaubersalz ausgedrückten Procentgehalt. Um ferner diese Resultate mit dem Poiseuille's zu vergleichen sind erstlich dessen Data in Tabula 23 zusammengestellt, wo die Rubrik p den Procentgehalt der Lösung, t die von Poiseuille beobachteten Ausflufszeiten desselben Volumens, c die hieraus berechneten Ausflufsgeschwindigkeiten enthält; und zweitens sind die daraus sich ergebenden Curven in Fig. 3 bis 6 neben den entsprechenden meiner Versuche verzeichnet, so dafs immer die mit x bezeichnete Curve von Poiseuille stammt.

Tabelle 23.

	p	t	c
Salpetersaures Kali	0	575,8	200
	0,1	574,5	100,2
	0,2	573,5	100,4
	0,4	571,4	100,8
	1,0	564,5	102,0
	10,0	541,2	106,4
	20,0	533,3	108,0
Salpetersaures Natron:	0	575,8	100
	1	575,9	100
	4	592,4	97,2
Schwefelsaures Natron:	0	575,8	100
	1	590,3	97,5
	4	606,1	95,0
Chlornatrium:	0	565,0	100
	1	569,4	99,2
	10	640,3	88,2

Digitized by Google

Endlich sind in Fig. 7 die Resultate der Tab. 21 und 22 mit Wiederholung der Curven I und II aus Fig. 2 dargestellt, so dafs die Curve V der Tab. 21 und IV der Tab. 22 entspricht.

In Fig. 2 bemerkt man, dafs sämmtliche Curven sich Anfangs mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit der Abscissenaxe nähern, von einem gewissen Punkt an aber eine von der vorigen abweichende und nachher ziemlich constant bleibende Richtung einschlagen. Dieser Punkt liegt für alle untersuchte Salzlösungen etwa bei 5; nur die Glaubersalzlösungen weichen davon ab, wenn man den Procentgehalt nach wasserfreiem Glaubersalz berechnet. Im weitern Verlauf wächst bei steigendem Procentgehalt die Filtrationsgeschwindigkeit bei Kalisalpeter und Glaubersalz, sie sinkt bei Natronsalpeter und Chlornatrium. Fig. 3 bis 6 Taf. V zeigen eine Uebereinstimmung der Resultate Poiseuille's mit den unserigen insofern, als auch nach ihnen Kalisalpeter den Ausflufs beschleunigt, Natronsalpeter und Chlornatrium aber verzögern; dagegen ist in ihnen abweichend: erstlich, dafs nach Poiseuille Glaubersalz verzögernd wirkt, wenigstens innerhalb der Gränzen seiner Versuche, zweitens dafs nirgends, mit Ausnahme der Curve des Glaubersalzes, ein anfänglich schnelleres Sinken zu bemerken ist als später, bei Kalisalpeter im Gegentheil ein anfänglich schnelleres Steigen. Für die auffällige Erscheinung, dafs bei der Filtration durch thierische Membran sich für alle Lösungen anfänglich eine beträchtliche Verzögerung des Ausflusses und erst später für die verschiedenen Lösungen eine stärkere oder schwächere Beschleunigung oder Verzögerung sich einstellte, dürfte eine Erklärung in Folgendem liegen: durch Girard ist in dem oben an erster Stelle citirten *Mémoire p.* 333 u. ff. die Vorstellung eingeführt worden, dafs bei der Bewegung der Flüssigkeit durch Capillarröhren an den Wänden eine Schicht adhärire, welche selbst erst den Kanal bilde, durch den die übrige Flüssigkeit strömt. Diese Ansicht ist durch Poiseuille in der oben erwähnten Weise weiter be-

Digitized by Google

gründet. Nimmt man nun an, dafs beim Durchfluſs von Flüssigkeiten durch Membranen etwas Aehnliches geschehe, und dafs beim Durchfluſs von Salzlösungen die Dicke der ruhenden Schicht mit wachsendem Procentgehalt zunehme, jedoch anfänglich schneller als fernerhin, so wird bei solchen Salzlösungen, die den Durchfluſs an sich beschleunigen, zuerst wegen Verengerung der Kanäle eine Verminderung der Ausflufsmenge sich einstellen; von einem gewissen Punkt an aber der Fall eintreten können, dafs die beschleunigende Kraft des Salzes über diese Verminderung das Uebergewicht erhält. Bei den verzögernden Salzlösungen dagegen wird mit zunehmendem Procentgehalte späterhin ein langsameres Abnehmen der Ausflufsmenge erfolgen, als von Anfang an. Denkt man sich nun, dafs diese ruhende Wandschicht, wegen gröfserer Verwandtschaft der Substanz der Membran zum Wasser als zu der Salzlösung, aus Wasser bestehe, durch welches sich die Salzlösung hindurchbewege, so gewinnt man damit eine Vorstellung, welche der von Brücke zur Erklärung der Endosmose (Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 77) aufgestellten, von Ludwig (Zeitschrift für ration. Med. VIII, S. 1 auch Pogg. Ann. LXXVIII, S. 307) weiter begründeten, freilich neuerdings durch (Fick Pogg. Ann. XCIV, S. 59) angegriffenen Hypothese nahesteht. Denkt man sich überdiefs, dafs beim Durchfluſs zusammengesetzter Lösungen sich eine noch dickere Wandschaft bilde, sey es von Wasser, sey es von beiden, so würde sich auch erklären, warum bei zusammengesetzten Lösungen von Kalisalpeter und Natronsalpeter die Curve der Ausflufsgeschwindigkeit zu Anfang tiefer steigt, als bei den einfachen Lösungen, während sie später um so schneller sich erhebt, in je gröfserer Menge das beschleunigende Salz vertreten ist. Freilich ist zuzugeben, dafs die Versuche noch nicht zahlreich genug sind, um diese Ansichten hinreichend zu beweisen.

Digitized by Google

II. *Ueber die chemischen Vorgänge in der Flamme des Leuchtgases; von H. Landolt.*

(Auszug aus einer vom Hrn. Verfasser mitgetheilten Habilitationsschrift, Breslau 1856.)

Seit den berühmten Arbeiten Davy's über die Flamme war es vorzüglich die Untersuchung Hilgard's (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII., S. 129), welche uns über die chemischen Vorgänge, die im Innern einer Flamme stattfinden, genauere Auskunft verschaffte. Die früheren Vorstellungen über diesen Gegenstand haben durch dieselbe manche wesentliche Berichtigung erfahren; so ist es besonders das Eindringen des atmosphärischen Stickstoffs in die Flamme, von welchem uns diese Arbeit zuerst in Kenntnifs setzt. Mit den im Innern einer Flamme vorhandenen Gasen gehen während ihres Aufsteigens eine Reihe von Veränderungen vor sich, welche in den verschiedenen Höhen, wie Hilgard gezeigt hat, nicht ihrem Wesen, sondern nur ihrem Umfange nach sich unterscheiden. Die Ermittelung dieses Umfangs der chemischen Vorgänge in der Flamme, sowie der Beziehungen, welche zwischen den in derselben verschwundenen und andererseits gebildeten Stoffen stattfinden müssen, ist die Hauptaufgabe, um zu einer genauen Kenntnifs der Flamme zu gelangen. Hilgard hatte den Verbrennungsprocefs des Talges und Wachses untersucht; die Vorgänge bei diesen Flammen sind aber wegen der darin auftretenden trockenen Destillation des Brennmaterials sehr complicirter Art, und es konnte daher eine vollständige Erledigung der vorhin angedeuteten Punkte sich nicht erreichen lassen. Durch eine Untersuchung der Flamme des Steinkohlenleuchtgases, bei welcher der ganze Verbrennungsprocefs sich weit einfacher gestalten mufs, konnte man hoffen, der Lösung etwas näher zu kommen. Ich habe diese Arbeit auf Veranlassung des Hrn. Prof. Bunsen in

Digitized by Google

dessen Laboratorium ausgeführt, und theile in Folgendem die erhaltenen Ergebnisse mit.

Bei der Untersuchung der Gasflamme mufste es sich vorzugsweise darum handeln, die Zusammensetzung des in verschiedenen Höhen des Flammeninnern sich vorfindenden Gasgemisches zu bestimmen. Zum Gewinnen dieser Gase ist die Flamme des aus einer ringförmigen Oeffnung strömenden Leuchtgases am besten geeignet. Es läfst sich bei einer solchen, auf ähnliche Weise, wie es von Hilgard geschehen war, von unten leicht eine Saugröhre ins Innere derselben einführen, durch welche dann mittelst eines Aspirators die Gase abgeleitet werden können. Diefs Verfahren machte vorerst die Construction eines besonderen Brenners nöthig, welcher Fig. 8, Taf. V abgebildet ist:

AA ist ein messingener hohler Cylinder von 35^{mm} Durchmesser und 45^{mm} Höhe; oben ist derselbe durch die Platte *BB* geschlossen, welche in der Mitte eine runde 7^{mm} weite Oeffnung *CC* besitzt. Durch den Cylinder geht eine Röhre *DEF*, deren äufserer Durchmesser beinahe eben so viel beträgt, als die Weite der Oeffnung *CC*, durch welche sie noch hindurchreicht, so dafs an dieser Stelle eine feine ringförmige Spalte entsteht. Unten bei *E* schliefst die Röhre den Boden des Cylinders vollständig, und verlängert sich dann noch bis *F*. In derselben läfst sich die Saugröhre *GH* verschieben; diese besteht ebenfalls aus Messing, der obere, in die Flamme tauchende Theil wird jedoch von einem ungefähr 80^{mm} langen und 1^{mm} weiten Platinröhrchen gebildet. Ich versuchte es anfangs, gläserne Saugröhren anzuwenden, jedoch schmolzen die Spitzen derselben bei etwaigem Schwanken der Flamme sehr leicht zu. An der Stelle, wo die Saugröhre aus der Röhre *DEF* heraustritt, ist über beide ein Kautschukrohr *L* gezogen; es kann also von unten keine Luft in das Innere der Flamme eintreten. Das Gas wird durch die Oeffnung *O* dem Brenner zugeführt, und strömt nun aus der engen ringförmigen Spalte *CC* aus.

Digitized by Google

Der innere Raum des Cylinders *AA* dient hierbei als Reservoir, und verhindert, dafs sich kleine Schwankungen im Gasdruck an der Flamme sogleich bemerklich machen.

Der vollständige Apparat, dessen ich mich bei diesen Versuchen bediente, ist in Fig. 9 Taf. V abgebildet. Das Leuchtgas ist in dem Gasometer *A* enthalten; als Sperrflüssigkeit wurde eine Lösung von Schwefelkalium angewandt, welche dazu diente, die Kohlensäure und den Sauerstoff aus dem Gase wegzunehmen, indem es wünschenswerth war, ein von diesen Stoffen freies Brennmaterial zu haben. Aus dem Gasometer wird das Gas durch einen Kolben *B* [1]) geleitet, welcher mit concentrirter Kalilauge getränkte Bimsteinstücke enthält, und sodann durch eine *U*-förmige Röhre *C*, in deren einen Hälfte sich Bimsteinstücke befinden, die mit einer Lösung von pyrogallussaurem Kali benetzt sind; die andere Hälfte ist mit Chlorcalcium gefüllt. Nachdem das Gas so noch vollständiger von Kohlensäure und Sauerstoff befreit ist, geht es dann durch die beiden Aufsammlungsröhren *D* und *E* und den Hahn *F* nach dem Brenner *G*. Die Flamme befindet sich innerhalb eines gläsernen Schornsteins *H* von 40^{mm} Durchmesser und 150^{mm} Höhe, und um dieselbe vor Luftströmungen möglichst zu schützen, ist das Ganze noch von einem gröfseren Glascylinder *I* umgeben. Der untere Rand des Schornsteins steht 20^{mm} über dem Brenner; es zeigte sich bei dieser Entfernung die Flamme bei weitem am ruhigsten. Die Gase aus dem Innern derselben, welche von dem Aspirator *N* aufgesogen werden, gelangen aus dem Saugrohr *O* erst in die Chlorcalciumröhre *K*, und hernach in die beiden Sammelröhren *L* und *M*. Alle diese einzelnen Theile sind durch Kautschukröhren luftdicht verbunden.

Was die Ausführung der Operation anbelangt, so war diese folgende: Die Spitze der Saugröhre wurde erst genau in die Höhe, aus welcher Gas aus der Flamme abge-

1) An diesem war noch ein Manometer angebracht. Der Gasdruck betrug immer 17 Par. Lin. Wasser.

Digitized by Google

leitet werden sollte, eingestellt, und hierzu diente eine auf dem gläsernen Schornstein eingeätzte Millimeterscale, durch welche mittelst eines Fernrohrs visirt werden konnte. Nachdem die Flamme angezündet und sie ganz ruhig geworden war, wurde derselben mit Hülfe des Hahns *F* eine Höhe von 95 bis 100 Millimetern ertheilt, und sodann der Hahn des Aspirators geöffnet. Die Schnelligkeit, mit welcher das Wasser abfloſs, betrug 1 Liter in 20 bis 25 Minuten. Hieraus erlitt die Flamme eine Verkürzung von ungefähr 10 Millimeter, so daſs sie nun während der Dauer der Operation zwischen 85 und 95 Millimetern auf und nieder schwankte. Eine Flamme von ganz constanter Höhe zu erzielen, ist nicht möglich. Abgesehen davon, daſs dieselbe durch die Luftströmungen, welche sie veranlaſst, leicht in ihrer Gestalt Aenderungen erleiden kann, sind es auch noch die kleinen Ungleichheiten im Druck, unter welchem das Gas aus dem Brenner ausströmt, die hier ins Spiel kommen. Durch das Niedersinken des Gasometers muſste eine allmähliche Verminderung des Druckes eintreten, und es war daher, um die Flamme möglichst auf der nämlichen Höhe zu erhalten, eine Regulirung des Gasstroms mittelst des Hahns *F* nothwendig, welcher zu diesem Zwecke einen langen Hebelarm besaſs.

Da das Leuchtgas sowohl, wie das aus der Flamme abgeleitete Gas specifisch leichter als die Luft ist, so waren die Sammelröhren *D, E* und *L, M* schief gestellt; es fand also eine allmähliche Verdrängung der Luft nach unten statt. Bei horizontaler Lage hätte besonders in den Röhren *L* und *M* leicht eine Schicht Luft zurückbleiben können, da die Bewegung des Gases in denselben nur sehr langsam geschieht.

Nachdem aus dem Aspirator ungefähr 2 bis $2\frac{1}{2}$ Liter Wasser ausgeflossen waren, konnte man sicher seyn, in den Sammelröhren luftfreies Gas zu haben, und es wurden diese dann an beiden Enden mit dem Löthrohr rasch zugeschmolzen.

Digitized by Google

Leider konnte ich bei diesen Versuchen nur ein Gasometer von 40 Liter Inhalt benutzen. Da die Flamme aber während der Dauer einer Operation ungefähr 30 Liter Gas verzehrte, so mufste das Gasometer immer von Neuem gefüllt werden. Dieser Umstand machte es daher erforderlich, das zu den einzelnen Versuchen verwandte Leuchtgas jedesmal wieder zu analysiren, da in der Zusammensetzung desselben Schwankungen stattfinden können. Wie sich nachher zeigte, sind jedoch diese Verschiedenheiten sehr unbedeutend.

Ich habe die Gase aus dem dunkeln Kegel der Flamme immer in Distanzen von 10 Millimetern genommen, von der Ausströmungsöffnung an gemessen. Bei der Höhe von 60^{mm}, wo sich das Ende des Saugrohrs noch ungefähr 5^{mm} unterhalb der Gränze des dunklen Kegels befand, trat eine fortwährende Verstopfung der Saugspitze durch die in derselben sich absetzende Kohle ein. Hilgard, welcher bei der Untersuchung der Talg- und Wachsflamme mit diesem Uebelstande ebenfalls zu kämpfen hatte, half demselben dadurch ab, dafs er einen Draht in die Saugröhre einführte. Dieses Mittel war jedoch bei der schlanken, leicht beweglichen Gasflamme, die zu diesen Versuchen diente, nicht anwendbar, denn diese gerieth dabei durch die Luftströmungen, welche die Nähe des Körpers und die Bewegung der Hand verursachte, immer in solches Schwanken, dafs der Gasaufsaugung sogleich ein Ende gemacht werden mufste.

Die aus der Flamme abgeleiten Gase waren geruchlos und ohne alle Beimischung von Rauch. Eben so war das in der Kugel des Chlorcalciumrohrs verdichtete Wasser immer ganz rein [1]), es liefs sich also auch der Gehalt der Flammengase an Wasserdampf bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde die Chlorcalciumröhre vor und nach dem Versuche gewogen; ferner, um das Volumen des abgelei-

1) Dasselbe zeigte erst bei der Gasaufsammlung aus den höheren Partien der Flamme einen schwach brenzlichen Geruch.

Digitized by Google

teten Gases zu erfahren, die aus dem Aspirator ausgeflossene Wassermenge gemessen, und endlich noch die Temperatur des in demselben befindlichen Gases, sowie zugleich der Barometerstand beobachtet. Diese Daten finden sich in der Folge jedesmal angegeben. Da die Flammengase erst in die Saugröhre und aus dieser dann in die Chlorcalciumröhre gelangten, so konnte sich ein Theil des Wassers schon in der ersteren verdichten, und es wurde dieselbe daher, nachdem sie sammt der noch damit verbundenen Chlorcalciumröhre von dem Brenner getrennt worden war, von vorn nach hinten allmählich erwärmt und dabei gleichzeitig ein Strom Luft durch beide hindurchgesogen. Chlorcalciumröhre und Saugröhre zusammen zu wiegen, wäre weniger rathsam gewesen, da sich die letztere im Innern meistens mit einer Schicht Kohle bekleidete.

Die Analyse der Gase wurde ganz nach den Bunsen'schen Methoden ausgeführt. Was zunächst die Zusammensetzung des Leuchtgases anbetrifft, so enthielt dasselbe, da ihm, wie oben angegeben, Kohlensäure und Sauerstoff entzogen worden waren, noch Wasserstoff, Grubengas, Kohlenoxyd, Stickstoff und schwere Kohlenwasserstoffe [1]). Unter den letzteren finden sich bekanntlich verschiedene Glieder der Gruppe $C_n G_n$, vorwiegend aber Elayl und Ditetryl. Ich habe auf das Verhältnifs dieser beiden Gase ebenfalls Rücksicht genommen, so dafs zu einer vollständigen Analyse folgende einzelne Bestimmungen nöthig waren: Zuerst wurde im Absorptionsrohr mittelst Kali und pyrogallussauren Kali auf Kohlensäure und Sauerstoff geprüft (Anal. I.) und hierauf durch rauchende Schwefelsäure das gemeinschaftliche Volum der schweren Kohlenwasserstoffe bestimmt (II). — Das nach dieser letzteren Operation zurückbleibende Gas wurde ins Verbrennungseudiometer übergefüllt, und hier nach der gewöhnlichen Methode das relative Verhältnifs zwischen Wassergas, Grubengas, Kohlenoxyd und Stickstoff ermittelt (II.). Die zur Berechnung der drei

1) Von schwefelhaltigen Verbindungen enthielt das Gas nur Spuren.

Digitized by Google

ersteren Gase nöthigen Daten finden sich (im Original) stets angegeben. Schliefslich war noch eine Analyse des von Kohlensäure und Sauerstoff, aber noch nicht von C_nH_n befreiten Gases nothwendig; es wurde daher von dem nach der Operation I zurückbleibenden Gase, ehe dasselbe mit rauchender Schwefelsäure in Berührung kam, eine Portion ins Eudiometer übergefüllt, hier mit Sauerstoff verpufft und die Contraction sowie die gebildete Kohlensäure bestimmt (IV.) Berechnet man nun aus II. und III. die Zusammensetzung des zu der Analyse IV. angewandten Gasvolumens und ferner die Contraction und die Kohlensäure, welche den in diesen Volumen enthaltenen Mengen Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxyd entspricht, so ergiebt sich durch Subtraction dieser letzteren Werthe von den bei der Bestimmung IV. gefundenen die Menge Kohlensäure B und die Contraction C, welche den schweren Kohlenwasserstoffen, resp. Elayl und Ditetryl, allein zukommt. Das gemeinschaftliche Volum A dieser beiden Gase ist, wie angegeben, aus der Analyse II bestimmt. Ich habe das Verhältnifs von Elayl zu Ditetryl immer auf doppelte Weise berechnet, einmal aus A und B und hierauf aus A und C; aus den beiden erhaltenen Werthen ist dann das Mittel genommen. Da ein Vol. Elayl bei seiner Verbrennung zwei Vol. Kohlensäure und zwei Vol. Contraction, Ditetryl aber vier Vol. Kohlensäure und drei Vol. Contraction giebt, so erhält man zur Berechnung des Ditetryls y aus A und B die Formel

$$y = \frac{B}{2} - A.$$

Aus A und C ergiebt sich:

$$y = C - 2A.$$

Elaylgehalt $x = A - y$.

Da unter den schweren Kohlenwasserstoffen des Leuchtgases aufser Elayl und Ditetryl ohne Zweifel noch andere, mit diesen polymere Verbindungen und zugleich noch etwas Benzoldampf vorkommt, so mufs diese obige Bestim-

Digitized by Google

mungsweise kleine Fehler mit sich führen. Versucht man es jedoch, aufser Elayl und Ditetryl noch einen dritten Kohlenwasserstoff in Rechnung zu ziehen, was ausführbar ist, da sich drei Bedingungsgleichungen aufstellen lassen, welche zur Bestimmung von drei Unbekannten führen, so ergeben sich für diesen letzteren Werthe, welche entweder in die Gränze der Beobachtungsfehler fallen, oder negativ werden. Es zeigt sich hieraus, dafs die gröfste Menge der schweren Kohlenwasserstoffe, deren Gesammtvolum übrigens nur ungefähr 7 Proc. ausmacht, aus Elayl und Ditetryl bestand.

[Das Original giebt nun die angestellten Analysen in vollem Detail. Wir lassen dasselbe hier fort, um sogleich zu den Endresultaten überzugehen. P.]

Digitized by Google

Tabelle I.

Zusammenstellung der Analysen.

(Volumprocente.)

	0mm		10mm		20mm		30mm		40mm		50mm	
	Leuchtgas	Gas aus der Flamme	Leuchtgas	Gas aus der Flamme	Leuchtgas	Gas aus der Flamme	Leuchtgas	Gas aus der Flamme	Leuchtgas	Gas aus der Flamme	Leuchtgas	Gas aus der Flamme
Wasserstoff	39,30	20,34	41,04	12,45	44,00	2,23	44,00	4,99	41,37	3,43	41,37	2,59
Grubengas	40,56	30,31	40,71	25,14	38,40	11,52	38,40	6,92	38,30	2,82	38,30	0,79
Kohlenoxyd	4,95	6,59	7,64	11,71	5,73	5,71	5,73	4,68	5,56	5,26	5,56	5,45
Elayl	4,04	3,80	5,10	3,59	4,13	1,86	4,13	1,55	5,00	0,90	5,00	0,60
Ditetryl	3,15	2,75	2,18	2,65	3,14	1,34	3,14	1,00	4,34	0,77	4,34	0,58
Sauerstoff	—	0,59	—	0,65	—	0,19	—	—	—	—	—	—
Stickstoff	8,00	26,40	2,75	32,20	4,23	57,25	4,23	59,18	5,43	64,01	5,43	66,59
Kohlensäure	—	1,74	0,58	1,95	0,37	4,11	0,37	4,81	—	5,62	—	7,01
Wasserdampf	—	7,48	—	9,66	—	15,79	—	16,87	—	17,19	—	16,39

Digitized by Google

Bevor wir uns an die Betrachtung der durch die Analysen erhaltenen Zahlen wenden, wird es nöthig seyn, erst im Allgemeinen die Vorgänge, welche in der Flamme des Leuchtgases auftreten müssen, kurz zu erörtern. Stellen wir uns die Flamme als eine Gassäule vor, die von dem Brenner aus senkrecht in die Höhe steigt, und an deren Oberfläche die Verbrennung vor sich geht. Die Luft, welche diese Gassäule umgiebt, diffundirt, wie von Hilgard nachgewiesen wurde, von allen Seiten in dieselbe hinein; sie trifft zunächst in der leuchtenden Hülle mit dem Brennmaterial zusammen, und giebt hier ihren Sauerstoff an dasselbe ab. Die gebildete Kohlensäure und der Wasserdampf treten dann nebst dem Stickstoff in das Innere der Flamme, mischen sich daselbst mit dem noch unverbrannten Leuchtgase, und steigen weiter empor. Während dieses Aufsteigens ist aber eine neue Menge Luft hinzugetreten, und dieser entsprechend ein weiterer Theil Kohlenstoff und Wasserstoff verbrannt; je höher also das Gasgemisch im Innern der Flamme sich erhebt, desto mehr werden die brennbaren Bestandtheile in demselben abnehmen, und desto reicher wird es an Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff. Schliefslich mufs ein Punkt kommen, bei welchem alles Brennbare verschwunden ist, und wo also die Flamme eine Gränze hat. Bekanntlich lassen sich an der Flamme mehrere Theile unterscheiden, 1) der dunkle Kegel; um denselben 2) oben die leuchtende, 3) unten die blaue Hülle, und endlich 4) der das Ganze umschliefsende schwachleuchtende Schleier. Für die nachfolgenden Betrachtungen genügt es, die drei letzteren Partieen zusammenzufassen, und also nur auf zwei Flammentheile Rücksicht zu nehmen, nämlich auf den dunklen Kegel und die denselben umgebende brennende Hülle.

Um auf eine allgemeine Erörterung der Vorgänge in der Flamme in quantitativer Hinsicht einzugehen, ist es am geeignetsten, die Gase nicht nach Volum-, sondern nach Gewichtsmengen ins Auge zu fassen. Denken wir uns, es sey eine bestimmte Quantität Leuchtgas, z. B. 100 Theile,

Digitized by Google

in die Flamme eingeströmt, so tritt zu diesen, gleich nachdem sie den Brenner verlassen haben, eine gewisse Menge Luft p hinzu, und das Gewicht der Mischung beträgt dann $100+p$. Gleichzeitig findet an der Stelle, wo sich Gas und Luft zunächst treffen, die Verbrennung statt; ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs des Grubengases, Elayls u. s. w. ist nun in Kohlensäure und Wasserdampf umgewandelt, die ursprünglichen Mengen der beiden Elemente müssen sich aber gleich geblieben seyn, nur sind dieselben jetzt nicht mehr in dem Gewicht 100, sondern in dem Gewicht $100+p$ enthalten. Indem die Gase weiter in der Flamme emporsteigen, addirt sich zu denselben immer mehr Luft, das Gewicht der Mischung wird daher fortwährend zunehmen, und an aufeinanderfolgenden Stellen $100+p$, $100+p_2$ u. s. w. betragen. Um die Veränderungen, welche mit den ursprünglichen 100 Theilen Leuchtgas bis in eine gewisse Höhe der Flamme vorgegangen sind, quantitativ angeben zu können, würde es nöthig seyn, die Zusammensetzung der ganzen daselbst sich vorfindenden Gasmenge $100+p_n$ zu bestimmen; bei den obigen Gasaufsaugungsversuchen ist es aber nur ein Theil dieser Gasmengen $100+p$, $100+p_1$, etc., welchen wir aus der Flamme herausnehmen, und in dem wir das relative Verhältnifs der einzelnen Bestandtheile ermitteln. Aus den angeführten Analysen wird sich somit noch nicht direct ersehen lassen, wie viel Wasserstoff, Grubengas etc. verschwunden, und wie viel Kohlensäure und Wasserdampf gebildet wurde.

Vor Allem mufs es sich daher um die Bestimmung der Menge Luft handeln, welche in den Flammengasen enthalten ist, und deren Sauerstoff sich also in Form von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf darin vorfindet. Da das Brennmaterial nicht stickstofffrei war, so kann dieselbe nicht unmittelbar aus der im Flammengase gefundenen Stickstoffmenge berechnet werden; sie läfst sich aber auf folgende Weise finden: Geht man nämlich auf die Elementarzusammensetzung der Gase zurück, und bestimmt durch Rechnung aus den obigen Analysen die Quantitäten Koh-

Digitized by Google

lenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, welche einerseits in 100 Gewichtstheilen ursprünglichen Leuchtgases, und andererseits in 100 Gewichtstheilen Flammengases enthalten sind, so müssen, wenn x den Gehalt an Luft in 100 Gewichtstheilen dieses letzteren bedeutet, in $100-x$ Theilen desselben die vier Elemente noch in dem ursprünglichen Verhältnifs sich vorfinden, in welchem sie im Leuchtgas vorhanden waren. Besteht nun:

1) das zugeleitete Leuchtgas dem Gewichte nach in 100 Theilen aus a Kohlenstoff, b Wasserstoff, c Sauerstoff und d Stickstoff;
2) das Gas aus der Flamme in 100 Theilen aus a' Kohlenstoff, b' Wasserstoff, c' Sauerstoff und d' Stickstoff; und ist
3) x das Gewicht der in 100 Theilen Flammengas enthaltenen Luft;

so erhält man, da 100 Gewichtstheile Luft aus 23,186 Sauerstoff und 76,814 Stickstoff zusammengesetzt sind, die Bedingungsgleichungen:

$$a' = \frac{100-x}{100}\,a$$

$$b' = \frac{100-x}{100}\,b$$

$$c' = \frac{100-x}{100}\,c + 0{,}23186\,x$$

$$d' = \frac{100-x}{100}\,d + 0{,}76814\,x$$

Da sich aus jeder dieser Gleichungen x finden läfst, so resultiren also für dasselbe vier gesonderte Werthe.

Die beifolgende Tabelle II. giebt zuerst die Zusammensetzung der Leuchtgase und Flammengase nach Gewichtsprocenten, sodann die Elementarzusammensetzung derselben, und endlich die vier hieraus herechneten Werthe von x.

Da man nothwendig annehmen mufs, dafs in das Innere der Flamme mit dem Stickstoff auch eine entsprechende Menge der in der leuchtenden Hülle gebildeten Verbrennungsproducte gelangt, und hier sich gleichförmig mit den

Digitized by Google

Tabelle II.

Zusammensetzung der Leucht- und Flammengase nach Gewichtsprocenten.

	0mm			10mm			20mm			30mm			40mm			50mm		
	Leuchtgas	Gas aus der Flamme		Leuchtgas	Gas aus der Flamme		Leuchtgas	Gas aus der Flamme		Leuchtgas	Gas aus der Flamme		Leuchtgas	Gas aus der Flamme		Leuchtgas	Gas aus der Flamme	
Wasserstoff	5,70	2,10		6,25	1,14		6,84	0,18		6,84	0,39		5,98	0,26		5,98	0,19	
Grubengas	47,01	24,97		49,54	18,38		47,65	7,22		47,65	4,38		44,19	1,72		44,19	0,47	
Kohlenoxyd	10,04	9,49		16,26	14,97		12,43	6,25		12,43	5,18		11,22	5,61		11,22	5,66	
Elayl	8,19	5,48		10,86	4,59		8,97	2,03		8,97	1,72		10,09	0,96		10,09	0,62	
Ditetryl	12,78	7,93		9,27	6,78		13,63	2,93		13,63	2,21		17,52	1,64		17,52	1,20	
Sauerstoff	—	0,97		—	0,95		—	0,24		—	—		—	—		—	—	
Stickstoff	16,28	38,19		5,88	41,33		9,22	62,95		9,22	65,75		11,00	68,58		11,00	69,47	
Kohlensäure	—	3,94		—	3,92		1,26	7,07		1,26	8,36		—	9,42		—	11,44	
Wasserdampf	—	6,93		—	7,94		—	11,13		—	12,01		—	11,81		—	10,95	

Elementarzusammensetzung.

			x			x			x			x			x			x
Kohlenstoff	57,53	35,37	38,52	61,92	32,98	46,74	60,78	14,27	76,52	60,78	11,14	81,67	61,62	8,49	86,22	61,62	7,46	87,89
Wasserstoff	20,45	11,02	46,11	21,50	6,28	70,79	21,98	3,94	82,07	21,98	3,39	84,58	20,97	2,37	88,70	20,97	1,79	91,46
Sauerstoff	5,74	15,42	55,47	10,70	19,41	69,74	8,02	18,34	71,34	8,02	19,72	77,15	6,41	20,56	84,33	6,41	21,28	88,62
Stickstoff	16,28	38,19	36,20	5,88	41,33	49,98	9,22	62,95	79,49	9,22	65,75	83,64	11,00	68,58	87,49	11,00	69,47	88,84

Digitized by Google

noch unverbrannten Gasen mischt, so werden die Veränderungen, welche in den relativen Mengen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff [1]) eintreten, alle in entsprechender Weise vor sich gehen müssen, und es sollte sich daher aus jedem dieser drei Bestandtheile durch die Rechnung die nämliche Menge zugetretener Luft ergeben, die verschiedenen x, mit Ausnahme des aus dem Kohlenstoff erhaltenen, sollten also vollkommen gleich seyn. Vergleicht man aber in Tab. II. bei den einzelnen Höhen die x, so zeigt sich, besonders bei 0 bis 10 Millimeter, eine sehr geringe Uebereinstimmung derselben; in den gröfseren Höhen nähern sie sich dagegen mehr, und es können hier die Abweichungen sehr wohl auf Rechnung der Beobachtungsfehler gesetzt werden. Bei den beiden ersten Rubriken sind jedoch die Differenzen zu grofs, als dafs sie sich auf diese Weise deuten liefsen. Bei der Vergleichung der x, welche aus dem Sauerstoff und Stickstoff berechnet wurden, ergiebt sich das aus dem letzteren gefundene weit kleiner, als das andere; es haben also hier die beiden Elemente nicht in dem Verhältnifs zugenommen, in welchem sie in der Luft vorhanden sind, sondern es findet sich weniger Stickstoff, als dem Sauerstoffgehalt der gebildeten Verbrennungsproducte entspricht. Dieses Verhalten, welches in den oberen Flammentheilen nicht mehr vorkommt, dürfte mit den folgenden Erscheinungen zusammenhängen und durch dieselben seine Erklärung finden.

Prüft man nämlich die Erscheinungen, welche beim Austreten eines Gasstroms aus einer ringförmigen Oeffnung vor sich gehen, so zeigt es sich, dafs derselbe nicht in Form einer geraden Röhre aufwärts steigt, sondern in einiger Entfernung von der Ausströmungsöffnung eine Contraction erleidet. Bei dem zu den früheren Versuchen gebrauchten Gasbrenner liefs sich diefs sehr gut beobachten. Wurde durch denselben Tabaksrauch oder Salmiakdampf geblasen, so strömte dieser erst eine kleine Strecke gerade

1) Der Kohlenstoff kann wegen seiner theilweisen Ausscheidung in der Flamme hier nicht in Betracht gezogen werden.

Digitized by Google

aus, fing sich hierauf an zusammenzuziehen und in einer Höhe von ungefähr 15 Millimetern durchkreuzten sich die einzelnen Rauchstrahlen, und wirbelten dann von hier aus unregelmäfsig aufwärts. Bei der Gasflamme läfst sich etwas Aehnliches wahrnehmen: Der dunkle Kegel derselben ist an seinem untersten Theile von einer dickwandigen, nicht leuchtenden Hülle umgeben, so dafs die Flamme hier einen weit gröfseren Durchmesser besitzt, als der Ausströmungsöffnung entspricht. In etwas über 10^{mm} Höhe bemerkt man ein Dünnerwerden um ungefähr $\frac{1}{6}$ des bisherigen Flammendurchmessers, und zugleich beginnt an dieser Stelle der leuchtende Mantel. Tritt also das Gas aus der ringförmigen Spalte aus, so findet in der bezeichneten Gegend eine Zusammenziehung des Gasstroms statt, welcher bis dahin eine konisch röhrenförmige Gestalt hatte, und es mufs daher unten ein kegelförmiger Raum vorhanden seyn, in welchem keine Strömung der Gase stattfindet. Aus diesem Raume wurden dieselben bei den zwei ersten Gasaufsammlungsversuchen geschöpft. Wie wir oben gesehen haben, ist der Sauerstoffgehalt der daselbst sich vorfindenden Verbrennungsproducte gröfser, als der Sauerstoffgehalt der Luft, welche dem eingedrungenen Stickstoff entspricht. Bestimmt man nach den angeführten Formeln mittelst des aus dem Stickstoff berechneten x die Menge Sauerstoff, welche in 100 Theilen Flammengas vorkommen sollte, so ergiebt diese bei 0^{mm} zu 12,06, während die gefundene Menge 15,42 beträgt, bei 100^{mm} zu 16,94, wogegen 19,41 gefunden wurden. Die Ursache dieses Ueberschusses an Sauerstoff läfst sich nur auf folgende Weise erklären: Untersucht man die Temperatur, welche in den untersten Theilen des dunklen Kegels herrscht, durch hineingebrachte schmelzbare Körper, so ergiebt sich diese als unter 100° liegend [1]), was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt,

1) Eine Legirung aus 5 Theilen Blei, 3 Theilen Zinn und 8 Theilen Wismuth schmilzt bei 94 bis 95°. Aus dieser Mischung gegossene dünne Stangen liefsen sich in der Mitte des dunklen Kegels der Gasflamme

Digitized by Google

dafs hier das ausgetretene kalte Gas von der brennenden Hülle noch wenig Wärme empfangen hat, und ferner der metallene Brenner dieselbe sehr stark ableitet. Es ist daher denkbar, dafs der oben besprochene ruhende Gaskegel ähnlich wie ein kalter Körper wirkt, und dafs, indem die Gase an demselben vorbeistreichen und durch ihn hindurchdiffundiren, eine theilweise Verdichtung des Wasserdampfs eintritt, welcher nun in Form von Nebel sich hier anhäuft, während die übrigen Verbrennungsproducte, sowie der Stickstoff mit dem ursprünglichen Leuchtgase weiter emporsteigen. Der Gehalt an Wasserdampf des aus diesem Raume geschöpften Gases mufs daher viel zu grofs erhalten werden, und somit erklärt sich der Ueberschufs an Sauerstoff, sowie die Nichtübereinstimmung der x bei 0 und 10^{mm}. In den höheren Theilen der Flamme wurde immer etwas weniger Sauerstoff in den Verbrennungspunkten gefunden, als dem Sauerstoffgehalt der aus dem Stickstoff berechneten Luft entspricht, was mit der gegebenen Erklärungsweise vollkommen im Einklange steht.

Es fragt sich, ob das Mittel, oder welcher von den vier verschiedenen Werthen für x den weiteren Rechnungen am besten zu Grunde zu legen sey. Der aus dem Kohlenstoff erhaltene mufs jedenfalls etwas zu klein seyn, da die schweren Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases nicht vollständig zu Kohlensäure und Kohlenoxyd verbrennen, sondern bekanntlich ein Theil des Kohlenstoffs derselben in der Flamme als solcher sich ausscheidet, und daher der Bestimmung entgeht. Die aus dem Wasserstoff und Sauerstoff gefundenen x zu wählen, ist auch nicht rathsam, da an diesen die Versuchsfehler der Wasserbestimmung haften, welche immer einige Unsicherheiten darbietet. Es wird

von unten herauf bis über 10^{mm} Höhe einführen, ohne dafs eine Schmelzung erfolgte. Beim Einbringen von der Seite schmolzen dieselben natürlich sogleich ab. Schwefel hielt sich im Innern der Flamme ebenfalls ganz unverändert. Dafs in dem dunklen Kegel eine verhältnifsmäfsig sehr niedrige Temperatur herrscht, ist überdiefs schon früher durch ähnliche Versuche von Davy, Porret, Murray u. A. dargethan worden.

Digitized by Google

daher am zweckmäfsigsten das aus dem Stickstoff erhaltene x benutzt.

Berechnet man den in der Luftmenge x enthaltenen Stickstoff und zieht diesen von der Menge Stickstoff ab, welche in 100 Gewichtstheilen Flammengas gefunden wurde, so wird der Rest den vom Leuchtgas ursprünglich herrührenden Stickstoff n ergeben. Werden nun die Bestandtheile des Leuchtgases auf diese Stickstoffmenge n berechnet, wobei also ihre Summe $100 - x$ betragen mufs, und addirt man hierzu den Sauerstoff und Stickstoff der Luftmenge x, so erhält man die Zusammensetzung, welche 100 Gewichtstheile Flammengas vor ihrer Verbrennung besafsen.

Auf diese Weise ist die Tabelle III berechnet. Bei den einzelnen Höhen enthalten die Columnen II. die Zusammensetzung von 100 Gewichtstheilen aus der Flamme abgeleiteten Gases, unmittelbar, wie sie sich durch die Analyse ergab. Die Columnen I. enthalten die auf obige Weise berechnete Zusammensetzung, welche diese 100 Gewichtstheile Gasgemisch zeigen müfsten, wenn keine Verbrennung stattgefunden hätte, und sie also noch aus verändertem Leuchtgas und Luft bestehen würden.

Da nun die Zusammensetzung einer gleichen Gewichtsmenge des in verschiedenen Höhen der Flamme sich vorfindenden Gasgemisches vor und nach der Verbrennung bekannt ist, und sich während dieser das Gesammtgewicht nicht ändert, so läfst sich eine unmittelbare Vergleichung zwischen den dabei verschwundenen und gebildeten Stoffen anstellen.

Was zunächst den Sauerstoff der Luft betrifft, welche bis zu den verschiedenen Höhen dem Leuchtgase sich beigemischt hat und mit diesem verbrannt ist, so mufs sich die Menge desselben in den Verbrennungsproducten vollständig wiederfinden. Bestimmt man in Tab. III. die Menge des neugebildeten Kohlenoxyds, und berechnet den Sauerstoffgehalt desselben, sowie denjenigen der Kohlensäure und des Wasserdampfes, so kommt die Summe, wie die

Digitized by Google

Tabelle III.

Höhe	0mm		10mm		20mm		30mm		40mm		50mm	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II	I.	II.
	Gasgemisch vor der Verbrennung.	nach der Verbrennung.	Gasgemisch vor der Verbrennung.	nach der Verbrennung.	Gasgemisch vor der Verbrennung.	nach der Verbrennung.	Gasgemisch vor der Verbrennung	nach der Verbrennung.	Gasgemisch vor der Verbrennung.	nach der Verbrennung.	Gasgemisch vor der Verbrennung.	nach der Verbrennung.
	Leuchtgas 63,80 Luft 36,20 100,00		Leuchtgas 50,02 Luft 49,98 100,00		Leuchtgas 20,51 Luft 79,49 100,00		Leuchtgas 16,37 Luft 83,63 100.00		Leuchtgas 12,51 Luft 87,49 100,00		Leuchtgas 11,16 Luft 88,84 100,00	
Wasserstoff	3,63	2,10	3,13	1,14	1,40	0,18	1,12	0,39	0,74	0,26	0,66	0,19
Grubengas	29,97	24,97	24,77	18,38	9,77	7,22	7,80	4,38	5,35	1,72	4,93	0,47
Kohlenoxyd	6,40	9,49	8,13	14,97	2,55	6,25	2,04	5,18	1,40	5,61	1,25	5,66
Elayl	5,27	5,48	5,43	4,59	1,84	2,03	1,47	1,72	1,27	0,96	1,13	0,62
Ditetryl	8,15	7,93	4,64	6,78	2,80	2,93	2,23	2,21	2,19	1,64	1,96	1,20
Ursprünglich. N im Leuchtgas	10,38	38,19	2,94	41,33	1,89	62,95	1,51	65,75	1,38	68,58	1,23	69,47
Stickstoff d. Luft	27,81		38,39		61,06		64,24		67,20		68,24	
Sauerstoff d. Luft	8,39	0,97	11,59	0,95	18,43	0,24	19,39	—	20,29	—	20,60	—
Kohlensäure	—	3,94	0,97	3,92	0,26	7,07	0,20	8,36	—	9,42	—	11,44
Wasserdampf	—	6,93	—	7,94	—	11,13	—	12,01	—	11,81	—	10,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

folgende Tabelle zeigt, dem Sauerstoffgehalt der zugetretenen Luft sehr nahe. Da bei 0^{mm} und 10^{mm} aus früher angeführten Gründen keine Uebereinstimmung möglich ist, so sind diese beiden Rubriken weggelassen.

Höhe	20mm	30mm	40mm	50mm
In der gebildeten CO_2 enthaltener O	4,95	5,94	6,85	7,32
Im gebildeten CO enthaltener O	2,11	1,80	2,41	2,52
Im Wasserdampf enthaltener O	9,89	10,68	10,50	9,73
Freier Sauerstoff	0,24	—	—	—
	17,19	18,42	19,76	19,57
In der zugetretenen Luft enthaltener O	18,43	19,39	20,29	20,50

Vergleicht man ferner mit Hülfe der Tab. III. die Mengen des verbrannten Wasserstoffs, welcher in dem ursprünglichen Leuchtgase hauptsächlich im freien Zustande und in Form von Grubengas vorhanden war, mit dem Wasserstoffgehalt des gebildeten Wasserdampfs, so müssen diese Werthe sich ebenfalls gleich seyn. In der folgenden Tabelle ist der Wasserstoffgehalt des verbrannten Elayls und Ditetryls nicht berücksicht, da die Mengen dieser beiden Gase, welche bis zu den untersuchten Höhen verschwinden, sehr gering sind, und sich nicht mit Sicherheit angeben lassen. Bei 0^{mm} und 10^{mm} konnte ebenfalls keine Uebereinstimmung erwartet werden.

Höhe	20mm	30mm	40mm	50mm
Verbranntes Wasserstoffgas	1,22	0,73	0,48	0,47
Im verbrannten Grubengas enthaltenes H	0,64	0,85	0,95	1,11
	1,86	1,58	1,43	1,58
Im gebildetem Wasser enthaltenes H	1,24	1,34	1,31	1,22

Für den Kohlenstoff können sich wegen der theilweisen Ausscheidung desselben in der Flamme keine solchen Beziehungen nachweisen lassen.

Was endlich den Stickstoff betrifft, so mufs die in den Flammengasen aufgefundene Menge desselben gleich seyn dem Stickstoffgehalt der zugetretenen Luft + dem im Leuchtgas ursprünglich vorhandenen Stickstoff. Da die ganze

Digitized by Google

obige Rechnung sich hierauf stützt, so leisten die in der Tab. III. für den Stickstoff enthaltenen Zahlen dieser Bedingung natürlich vollständig genüge.

Bei den bisherigen Betrachtungen war es immer einerseits die Zusammensetzung des Flammengases von einer bestimmten Stelle, und andererseits die des ursprünglichen Leuchtgases, welche mit einander verglichen wurden. Es lassen sich aber auch die aus den verschiedenen Höhen stammenden Flammengase selbst untereinander in Vergleichung bringen, und zwar kann diese ohne Anstand geschehen, da das zu den verschiedenen Gasaufsammlungsversuchen benutzte Leuchtgas nie wesentlich verschieden war. In der Tab. III. finden sich die Mengen Luft angegeben, welche in 100 Gewichtstheilen Flammengas von den verschiedenen Stellen enthalten sind. Bestimmt man hieraus die früher mit p, p_1, p_2 etc. bezeichneten Luftmengen, welche 100 Gewichtstheile in die Flamme getretenen Leuchtgases bis zu den betreffenden Höhen sich beigemischt haben, so lassen sich somit die Gesammtgewichte $100+p$, $100+p_1$, etc. angeben, die der ganzen Gasmischung daselbst zukommen. Da in diesen Gesammtgewichten durch die Verbrennung keine Aenderung herbeigeführt wird, so können die Bestandtheile der Flammengase auf die nämlichen Summen berechnet werden. Indem man nun die so erhaltenen Zahlen, welche also Gewichtstheile angeben, in Volumtheile überträgt, erhält man die Volumvermehrung, welche die ursprüngliche Gasmenge 100 durch den Luftzutritt erfährt, sowie die Zusammensetzung des Gemisches vor und nach der Verbrennung in absoluten Mengen. Während der Verbrennung ändert sich das Gesammtvolum, und zwar findet, wie die Rechnung ergiebt, eine Contraction statt, welche von dem Verbrennen des Wasserstoffs herrührt. Natürlich ist hierbei vom Einflufs der Temperatur abgesehen.

In der Tab. IV. finden sich zuerst die Mengen Luft angegeben, welche bis in die verschiedenen Höhen zu 100 Volumtheilen Leuchtgas hinzugetreten sind, und ferner die

Digitized by Google

Tabelle IV.

Höhe	0mm		10mm		20mm		30mm		40mm		50mm	
Zu 100 Vol. Leuchtgas hinzugetretene Luft	27,08		45,43		172,76		227,73		335,30		381,66	
Vol. des Gasgemisches vor der Verbrennung	127,08		145,43		272,76		327,73		435,30		481,66	
Vol. des Gasgemisches nach der Verbrennung	111,41		120,09		245,96		311,37		422,59		461,23	
	Leuchtg. mit Luft. I.	Flammengas. II.	Leuchtg mit Luft. I.	Flammengas. II.	Leuchtg. mit Luft. I.	Flammengas. II.	Leuchtg. mit Luft. I.	Flammengas. II.	Leuchtg. mit Luft. I.	Flammengas. II.	Leuchtg mit Luft. I.	Flammengas. II.
Wasserstoff	39,30	22,66	41,04	14,95	44,00	5,49	44,00	15,54	41,37	14,50	41,37	11,95
Grubengas	40,56	33,77	40,71	30,20	38,40	28,34	38,40	21,55	38,30	11,92	38,30	3,64
Kohlenoxyd	4,95	7,34	7,64	14,07	5,73	14,05	5,73	14,58	5,56	22,24	5,56	25,14
Elayl	4,04	4,23	5,10	4,31	4,13	4,58	4,13	4,83	5,00	3,80	5,00	2,77
Ditetryl	3,15	3,06	2,18	3,18	3,14	3,29	3,14	3,11	4,34	3,25	4,34	2,68
Sauerstoff	5,67	0,66	9,52	0,78	36,21	0,47	47,73	—	70,28	—	79,99	—
Stickstoff	29,41	29,41	38,66	38,66	140,78	140,78	184,23	184,23	270,45	270,45	307,10	307,10
Kohlensäure	—	1,94	—	2,34	0,37	10,11	0,37	14,98	—	23,76	—	32,34
Wasserdampf	—	8,34	—	11,60	—	38,85	—	52,55	—	72,67	—	75,61
	127,08	111,41	145,43	120,09	272,76	245,96	327,73	311,37	435,30	422,59	481,66	461,23

Digitized by Google

Gesammtvolumina der Gasgemische daselbst vor und nach der Verbrennung. Die Columnen I. enthalten die Zusammensetzung der Mischung von Leuchtgas mit Luft, die Columnen II. die Zusammensetzung dieses Gemisches nach der Verbrennung, also der ganzen Menge Gas, welche sich an den verschiedenen Punkten des Flammeninnern vorfindet. Diese letzteren Zahlen sind es, die hier vorzugsweise in Betracht kommen.

In dieser Tabelle lassen sich die Veränderungen, welche mit den Bestandtheilen des Leuchtgases in der Flamme nach und nach vor sich gehen, stufenweise von 10 zu 10 Millimeter verfolgen. Um die Zu- und Abnahme der Gase übersehen zu können, sind in Fig. 10, Taf. V die Werthe der obigen Tabelle in Curven übertragen. Die Ordinaten enthalten die Höhen in Millimetern, die Abscissen die Zahlen der Columnen II. in Tab. IV. als halbe Millimeter. Die unter den Curven gezogenen Linien geben die im ursprünglichen Leuchtgas enthaltenen Mengen der betreffenden Stoffe an. Von den zwei Curven in Fig. 11, Taf. V giebt die ausgezogene die zu 100 Volumen Leuchtgas hinzugetretenen Luftmengen an, die punktirte das Volum der Mischung nach der Verbrennung; die Entfernung zwischen beiden zeigt also die bei der Verbrennung erfolgende Contraction des Gasgemenges an. Diese zwei letzteren Curven können auch auf diese Weise dargestellt werden, wie es in Fig. 12, Taf. V ausgeführt ist; man sieht, dafs das Volumen der Gase sich immer vermehrt und einen gröfseren Raum einnimmt, als dem Flammenkegel und der Flammenhülle entspricht. Die Gase müssen sich daher noch jenseits dieser Theile verbreiten, so dafs streng gefafst noch ein fünfter Flammentheil, nämlich ein nichtleuchtender, die leuchtende Hülle und den Schleier umgebender Mantel, angenommen werden mufs.

Vergleicht man die Mengen Luft, welche bis in die verschiedenen Höhen zu den ursprünglichen Volum Leuchtgas hinzugetreten sind, so bemerkt man zwischen 10 und 20^{mm} eine plötzliche starke Zunahme desselben. Es rührt diese

Digitized by Google

davon her, dafs der gläserne Schornstein, innerhalb welchem die Flamme brannte, in einer Entfernung von 20^{mm} über dem Brenner angebracht war, und so durch den in demselben stattfindenden Zug mit einem Male der Flamme eine gröfsere Menge Luft zugeführt wurde. Hierdurch mufste entsprechend auch eine vermehrte Bildung von Kohlensäure und Wasserdampf eintreten. Ein Blick auf die Curven dieser beiden Stoffe, sowie des Stickstoffs zeigt, dafs zwischen allen dreien eine sehr grofse Aehnlichkeit stattfindet; sie steigen erst langsam, nehmen in Folge des angeführten Umstandes zwischen 10 und 20^{mm} auf einmal stark zu, und wachsen dann gleichförmig weiter. Was die Curve der Kohlensäure betrifft, so sollte man erwarten, dafs diese in den höheren Theilen der Flamme in weit stärkerem Maafse zunehmen müfste, als es der Fall ist, da hier eine vermehrte Verbrennung der schweren Kohlenwasserstoffe vor sich geht. Der Grund ergiebt sich jedoch gleich, wenn man die Curve des Kohlenoxyds in Betracht zieht. Diese steigt bis 10^{mm}, bleibt dann unverändert und nimmt hierauf von 30^{mm} an wieder zu; die zweite Zunahme rührt unzweifelhaft davon her, dafs die in der Flamme ausgeschiedene Kohle auf die Kohlensäure reducirend einwirkt, wodurch also die Menge dieser letzteren wieder vermindert wird.

Betrachtet man die Curven der brennbaren Bestandtheile des Leuchtgases, so zeigt sich, dafs dieselben nicht in gleichem Verhältnifs abnehmen. Während die Verbrennung des Grubengases gleichförmig vor sich geht, und dasselbe ziemlich rasch verschwindet, haben sich die schweren Kohlenwasserstoffe bis gegen 40^{mm} beinahe unverändert erhalten, und beim Wasserstoff endlich findet ein sehr rasches Abnehmen bis zu 20^{mm} statt, und hierauf wieder eine Zunahme, welche von der Einwirkung der freien Kohle auf den Wasserdampf herrühren mufs. Die Gase verschwinden also nach dem Grade ihrer Verbrennlichkeit. Der Wasserstoff ist unter allen Gasarten diejenige, welche am leichtesten verbrennt, es nimmt daher derselbe auch in der

Digitized by Google

Flamme am schnellsten ab; etwas langsamer verschwindet das Grubengas, und zuletzt kommen die schweren Kohlenwasserstoffe, deren Verbrennung hauptsächlich erst in der oberen Hälfte der Flamme vor sich geht [1]).

Bei der Behandlung der Flammengase mit pyrogallussaurem Kali im Absorptionsrohr wurde bei denjenigen, welche aus den untersten Theilen der Flamme stammten, eine kleine Volumverminderung erhalten, welche nur von Sauerstoff herrühren kann. Da das Leuchtgas sauerstofffrei war, und das Ableiten der Flammengase jedesmal so lange dauerte, dafs man überzeugt seyn konnte, alle Luft aus den Sammelröhren verdrängt zu haben, so bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dafs dieser Sauerstoff von der von aufsen in die Flamme eingedrungenen Luft herrührt. Es ist auch nicht undenkbar, dafs längs der Oberfläche des metallenen Brenners in den untersten Theil der Flamme Sauerstoff eintreten könne, und da dessen Menge aber zu gering ist, als dafs von der brennenden Hülle aus die Entzündung sich fortpflanzen könnte, so mufs derselbe bis in eine gewisse Höhe der Flamme im freien Zustande bestehen. In den Gasen aus der Talg- und Wachsflamme hatte Hilgard keinen Sauerstoff gefunden, es konnte hier die bezeichnete Art des Eintretens nicht stattfinden.

Temperatur der Flamme.

Die Temperatur, welche bei der Verbrennung eines Gasgemisches von bestimmter Zusammensetzung entsteht, läfst sich bekanntlich berechnen, da man die Wärmemengen kennt, welche die einzelnen Gase bei ihrer Verbren-

1) Die Mengen des Elayls und Ditetryls bleiben sich nach der Tabelle bis gegen 40^{mm} fast immer gleich, während dieselben jedenfalls von 20^{mm} an schon abnehmen müssen, da hier der leuchtende Mantel der Flamme beginnt. Der Grund liegt, abgesehen davon, dafs schon eine kleine Menge ausgeschiedener Kohle hinreicht, der Flamme einen grofsen Glanz zu ertheilen, noch darin, dafs die Bestimmung so kleiner Quantitäten von schweren Kohlenwasserstoffen, wie sie in den Flammengasen sich vorfinden, einige Unsicherheiten darbietet, und man die Mengen derselben fast immer etwas zu grofs erhält.

Digitized by Google

nung geben, und ferner, wie Regnault nachgewiesen hat, die Wärmecapacität der Gase mit dem Druck und der Temperatur sich nicht ändert. Da nun aus der vorstehenden Untersuchung die Zusammensetzung des in verschiedenen Höhen des Flammeninnern sich vorfindenden Gasgemisches bekannt ist, so liegt es also nahe, auf solche Weise die Temperatur zu bestimmen, welche bei der Verbrennung dieser Gase an den betreffenden Stellen entstehen mufs. Wie bekannt, wird bei diesen Rechnungen zunächst ermittelt, mit wie viel Luft sich eine bestimmte Gewichtsmenge Gas mischen mufs, um vollständig verbrennen zu können; diefs giebt die Zusammensetzung des Gasgemenges vor der Verbrennung. Da nach Favre und Silbermann beim Verbrennen von

1 Gewichtstheil	Wasserstoff	34462	Wärmeeinheiten,
1 »	Grubengas	13063	»
1 »	Kohlenoxyd	2403	»
1 »	Elayl und Ditetryl	11858	»

entstehen, so läfst sich leicht die Menge Wärmeeinheiten berechnen, welche 1 Gewichtstheil Gasgemisch giebt. Nach der Verbrennung ist blofs noch Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff vorhanden, deren Menge durch Rechnung bestimmt wird; das Gewicht dieser drei Stoffe zusammengenommen mufs natürlich gleich seyn dem Gewicht des Gasgemenges vor der Verbrennung. Nachdem die Wärmecapacität von 1 Gewichtstheil verbrannten Gasgemisches mit Hülfe der von Regnault für die einzelnen Bestandtheile angegebenen specifischen Wärmen, nämlich für

Kohlensäure	0,2164
Wasserdampf	0,4750
Stickstoff	0,2440

berechnet worden ist, ergiebt sich dann durch Division dieses zuletzt erhaltenen Werthes in die Menge Wärmeeinheiten, welche bei der Verbrennung gebildet wurden, die Temperatur in Centesimalgraden.

Digitized by Google

Die Rechnung gab:

für die Höhe von	0^{mm}	die Verbrennungs-Temperatur	2643°
» » » »	10	»	»	2581
» » » »	20	»	»	2089
» » » »	30	»	»	1937
» » » »	40	»	»	1628
» » » »	50	»	»	1375

Um diese Zahlen gehörig beurtheilen zu können, müssen wir nochmals die Verhältnisse, unter welchen die Verbrennung der Gase in der Flamme vor sich geht, genau ins Auge fassen. Stellen wir uns vor, es entstehe in der leuchtenden Hülle der Flamme, wo also zunächst die Berührung des Gases mit der zutretenden Luft vor sich geht, an irgend einer Stelle eine gewisse Wärme, so wird ein Theil dieser Wärme von dem Stickstoff der zugetretenen Luft, sowie von den gebildeten Verbrennungsproducten aufgenommen werden; ein anderer geht durch Strahlung und Leitung an die umgebende Luft über, und ein dritter endlich theilt sich dem Gas im dunklen Kegel mit. Nehmen wir eine höher gelegene Stelle, so werden sich hier die Verhältnisse, unter welchen die Verbrennung vor sich geht, etwas anders darstellen. Vor Allem hat sich die Zusammensetzung der im innern Kegel enthaltenen Gasmischung geändert; dieselbe ist ärmer an brennbaren Bestandtheilen, und reicher an Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff geworden, es wird also dieses Gas bei seiner Verbrennung eine geringere Menge Wärme entwickeln, als dafs an der tiefer gelegenen Stelle befindliche. Nun besitzt das erstere aber, ehe es zur Verbrennung gelangt, schon eine gewisse Temperatur, welche ihm das unterhalb verbrennende Gas mitgetheilt hatte, und diese Temperatur wird sich zu der beim Verbrennen neu entstandenen addiren. Die Temperatur der im dunklen Kegel enthaltenen Gase mufs daher mit der Höhe fortwährend zunehmen, während umgekehrt die Menge Wärme, welche in der leuchtenden Hülle immer neu entsteht, wegen der allmählichen Verminderung der brennbaren Gase nach oben hin mehr und mehr abnehmen

Digitized by Google

mufs. Diese letztere nun, also die bei der Verbrennung neu erzeugte Wärme ist es, welche durch die Rechnung gefunden wird; es geben daher die obigen Zahlen die Temperaturen an, die an den betreffenden Stellen entstehen müfsten, wenn das Gas im Innern des dunklen Kegels immer die nämliche Temperatur behielte, welche es ursprünglich vor seinem Eintritt in die Flamme besafs. Wären die Temperaturen bekannt, die das Gas an den verschiedenen Punkten unmittelbar vor der Verbrennung besitzt, so würde man durch Addition derselben zu den obigen durch die Rechnung gefundenen Werthen die wirklichen Temperaturen für diese Stellen erhalten. Von den beiden Quellen der Erhitzung, nämlich erstens der Erwärmung von unten, und zweitens der beim Verbrennen entwickelten Wärme geht, wie angegeben, die erstere in zunehmender, die zweite in abnehmender Progession vor sich; bei welchem Gliede aber bei ihrer Summirung das Maximum eintritt, läfst sich nicht bestimmen, die Stelle der höchsten Temperatur in der Flamme bleibt daher unbekannt.

Ich habe schliefslich noch verschiedene Theile der Gasflamme in Beziehung auf ihre *Lichtstärke* mit einander verglichen. Es diente hierzu das Bunsen'sche Photometer. Auf das Papierdiaphragma desselben, welches bis auf einen kleinen centralen Fleck ganz mit Stearinsäure getränkt war, wurde vermittelst einer zwischen der Gasflamme und dem Photometer eingeschalteten Linse ein vergröfsertes Bild der Flamme geworfen, und nun der centrale Fleck auf einen bestimmten Punkt des Bildes eingestellt. Die Lage dieses Punktes liefs sich an einem Papierschirm bestimmen, in dessen durchlöcherten Mitte sich das Diaphragma des Photometers befand, und auf welchem sich die Flamme vollständig abbildete. Da am zweckmäfsigsten die Entfernungen zwischen Flamme, Linse und Photometer ungeändert blieben, so wurde, um die Lichtstärke des untersuchten Theils des Flammenbildes gleich der der Photometerflamme zu machen, um also den Fleck auf dem

Digitized by Google

Diaphragma zum Verschwinden zu bringen, die Linse mehr oder weniger verdeckt. Es geschah dieſs mittelst zweier halbkreisförmiger metallener Scheiben, von welchen die eine an der Linse befestigt war, und gerade die Hälfte derselben bedeckte. Die andere liefs sich um den Mittelpunkt der Linse drehen, so dafs kleinere oder gröfsere Sectoren derselben offen gemacht werden konnten, deren Winkel sich an einer Kreistheilung ablesen liefs. Die Lichtstärken mufsten hierbei im umgekehrten Verhältnifs zu den Winkeln der offenen Linsensectoren stehen.

Es zeigte sich bei diesen Versuchen, dafs der am stärksten leuchtende Theil der Flamme etwas über der Stelle liegt, wo der dunkle Kegel aufhört. Bei einer Flamme von 100 Millimetern Höhe, in welcher der dunkle Kegel bis ungefähr 65^{mm} reicht, wurde dieser Punkt bei 70^{mm} gefunden. Die Lichtstärke desselben $= 100$ gesetzt, ergaben sich als Mittel von vier Versuchsreihen für die Lichtstärken der übrigen Flammentheile folgende Werthe:

Höhe über dem Brenner.	Lichtstärke nahe am Rande der Flamme.	Lichtstärke in der Mitte der Flamme.
80^{mm}	66	66
70	100	100
60	77	59
50	47	24
40	20	5
30	4	—

Bei den einzelnen Versuchsreihen wurden einige Mal Zahlen erhalten, welche von den angegebenen nicht unerheblich abwichen, was hauptsächlich davon herrührte, dafs in den Gröfsenverhältnissen, in welchen die einzelnen Theile der Flamme zu einander stehen, fast immer kleine Aenderungen eintreten. Am obersten, sowie am untersten Theil der Flamme liefsen sich keine Messungen ausführen; an der Spitze war dieſs nicht möglich wegen der Verlängerungen und Verkürzungen, welche dieselbe fortwährend erleidet, und bis zu der Höhe von 30^{mm} war die Hellig-

Digitized by Google

keit zu gering, um sich mit Sicherheit bestimmen zu lassen. Da das Leuchten der Flamme von der Ausscheidung von Kohle aus den schweren Kohlenwasserstoffen abhängig ist, so sieht man, dafs diese bis zu 50^{mm} nur wenig abnehmen können, wie es die Erfahrung auch wirklich gezeigt hat.

III. *Analyse des Phonolithes vom Nestomitzer Berge in Böhmen; von Dr. Gustav Jenzsch.*

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung [1]) führe ich sämmtliche mir bekannten Phonolithe des böhmischen Mittelgebirges auf ein ursprünglich wasserfreies Gestein zurück, aus welchen der Nestomitzer Berg, auf dem linken Elbufer zwischen Aussig und der Eisenbahnstation von Nestersitz, besteht. Dieses Gestein, in dessen frischesten Partien sich nur *Spuren* von Wasser auffinden liefsen, hat nach meinen mineralogisch-mikroskopisch-chemischen Untersuchungen, auf welche ich hier nur verweisen kann, zu Gemengtheilen:

Sanidin (glasigen Feldspath),
Nephelin,
Arfvedsonit ähnlichen Amphibol,
Titanit,
Spuren von Eisenkies.

Oligoclas scheint im Nestomitzer Phonolithe nicht vorhanden zu seyn, obgleich es nicht unwahrscheinlich seyn dürfte, dafs derselbe wohl hier und da einen Gemengtheil anderer Phonolithe ausmache. Einige andere von Hrn. G. Rose an Phonolithen mehrerer Localitäten als Seltenhei-

1) Beiträge zur Kenntnifs einiger Phonolithe des böhmischen Mittelgebirges. Mit besonderer Berücksichtigung des Baues dieses Gebirges. Berlin, 1856. Verlag von Wilhelm Hertz und Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft. 1856. Heft 2.

Digitized by Google

ten gefundene Mineralien: Augit, Olivin und Hauyn traf ich ebenfalls im Nestomitzer Gesteine nicht an.

Die übrigen in den böhmischen Phonolithen beobachteten Mineralien möchten wohl secundärer Bildung seyn:

Magneteisen,
Titaneisen,
Eisenoxyd,
Glimmer,
ein Chlorophänerit ähnliches Mineral,
die ganze grofse Reihe der *Zeolithe*, welche letztere *nie* einen Gemengtheil des Gesteins ausmachen, sondern *nur* als Kluft-, Haarspalten- und Hohl- (Blasen) Raum-Ausfüllungen zu betrachten sind, scheinen der Auslaugung des Gesteins selbst ihre Entstehung zu verdanken.

Die Veränderung (Verwitterung) der böhmischen Phonolithe ist eine doppelte:

1) In dem ersteren, dem häufigeren Falle (Nestomitzer Berg, Schlofsberg bei Teplitz, Marienberg bei Aussig u. s. w.) beruht die Verwitterung des Gesteins meist auf der Wegführung einzelner Bestandtheile; die zurückbleibende Masse wird porös und enthält oft grofse Hohlräume, wenn sie Ausscheidungen einzelner Bestandtheile (namentlich Amphibol) umschlofs, die der fortschreitenden Zersetzung erlagen. Diese bald gröfseren, bald kleineren Hohlräume, gewöhnlich Blasenräume genannt, sind häufig mit den schönsten Zeolithen, zuweilen auch noch gleichzeitig mit Kalkspath erfüllt. Oft trifft man einzelne solcher Hohlräume noch mit einem Theile des sie früher ganz erfüllenden Minerals, oder mit den mannichfaltigsten Zersetzungsproducten desselben erfüllt.

Der Sanidin widersteht der Verwitterung hartnäckig, unter allen Gemengtheilen des Phonoliths erleidet er die geringste Veränderung; verhältnifsmäfsig selten ist derselbe grau oder schneeweifs gefärbt, häufig aber zerklüftet und nach allen Richtungen hin zersprungen. Diefs findet aber darin seinen Grund, dafs der Sanidin bei seiner porphyrartigen Ausscheidung oft andere, die Phonolith-Grundmasse

Digitized by Google

zusammensetzende Mineralien, namentlich Amphibol-Krystalle in sich einschlofs, welche bei ihrer Zersetzung oder Zerstörung ihre Sanidinhülle zersprengten.

2) Der zweite weniger häufige Fall besteht ebenfalls in einer Auslaugung des Gesteins, aber die Auslaugungsproducte wurden nur zum Theil weggeführt, der gröfsere Theil derselben bildete, einem Cemente vergleichbar, mit den noch unzerstörten Gemengtheilen des Gesteins eine homogen erscheinende, harte grüne Masse, von einem dem Fettglanze sich nähernden Glasglanze.

Als Farbstoff der Grundmasse ist ein Zersetzungsproduct des Amphibols zu betrachten, welches sich dendritisch von da ausbreitet, wo sich früher der Amphibol befand und an dessen Stelle jetzt ein ungefärbtes durchsichtiges Mineral, wahrscheinlich Zeolith, getreten ist, in welchem einzelne Theilchen der erwähnten grünlichen Substanz schwimmen. Während einerseits durch höhere Oxydation des in ihm enthaltenen Eisenoxyduls sich Magneteisen bildete, entstand anderseits das erwähnte grüne Zersetzungsproduct.

Ungemein schön läfst sich an einem mächtigen Trachyt-(Phonolith?)-Gange an der Bafsstreicher-Mühle bei Salesel auf dem rechten Elbufer die sogenannte Blasenraumbildung studiren. Dieser Gang ist in der Nähe einiger ihn durchsetzenden Gänge jüngerer basaltischer Gesteine aufserordentlich reich an bis kopfgrofsen Amphibol-Ausscheidungen. Der Amphibol ist aber nirgends mehr ganz frisch, besitzt eine schwarze Farbe und giebt einen graugrünen Strich. Seine noch am frischesten erscheinenden Partien hatten das auf die gröfste Dichtigkeit des Wassers zurückgeführte specifische Gewicht

$$= 3{,}235.$$

Meist sind diese amphibolischen Massen schon in Zersetzung begriffen, sie haben ihren Zusammenhang verloren, und gehen in eine erdige, rothe und etwas poröse, weiche, gelbgraue Substanz vielfach über, welche letztere manch-

Digitized by Google

mal den ganzen früher von Amphibol erfüllten Raum einnimmt. Nicht selten aber sieht man mit der schon in Zersetzung begriffenen schwarzen Hornblende aufs innigste Zeolith-Partieen verwachsen, welche manchmal einen nicht unbedeutenden Raum der früheren Amphibol-Ausscheidungen einnehmen. Ist aus diesen der Amphibol gänzlich weggeführt, so findet man die hinterlassenen bald gröfsern, bald kleinern Hohlräume von *mannichfaltigster Gestalt*, stets mit Zeolithen und Kalkspäthen erfüllt.

Auf ähnliche Weise, wie hier in einem Trachyt- (Phonolith-?) Gange, mögen sich wahrscheinlich sehr viele, wenn nicht vielleicht sämmtliche der in den Phonolithbergen angetroffenen Blasenräume gebildet haben. Zum Beispiel erwähne ich die durch ihre prachtvollen Chabasite bekannten Blasenräume des Phonoliths von Ribendörfel.

Die mit Zeolithen und Carbonspäthen erfüllten Hohl- (Blasen) Räumen des Trachyts der *Wolkenburg* im Siebengebirge möchten in einem ähnlichen Verhältnisse zu den bekannten Amphibol-Ausscheidungen von derselben Localität stehen.

Auf ähnliche Weise, aber in einem noch bei weitem gröfseren Maafsstabe, mag auch die grofse isländische Doppelspathmasse entstanden seyn.

Obgleich man bis jetzt den Phonolith, durch Digeriren mit Säuren und durch eine nachherige Behandlung mit einer kochenden Lauge von kohlensaurem Natron in einen zersetzbaren und unzersetzbaren (zeolithischen und feldspathigen) Antheil zu zerlegen pflegte, so zog ich dennoch vor diese Trennung zu unterlassen, denn:

1) Besteht das frische angebliche *Feldspath-Zeolith-Eruptiv*-Gestein aus mehr als zwei Gemengtheilen, unter denen sich aber Zeolith nie befindet;

2) Ziehen nach Hrn. G. Bischof [1]) Säuren aus *denselben* nephelinhaltigen Gesteinen *ungleiche* Mengen Nephelin aus, je nachdem der Nephelin noch frisch oder mehr

1) Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie Bd. II, S. 2258.

Digitized by Google

oder weniger zersetzt ist. Ich mufste daher auf die directe quantitative Bestimmung der im Phonolithe enthaltenen Nephelin-Menge verzichten, denn nicht konnte ich annehmen, dafs auch in den frischesten Stücken des Nestomitzer Phonolithes der Nephelin noch vollkommen unverändert sey, da vielmehr aus der unter dem Mikroskope beobachteten theilweisen Trübung das Gegentheil hervorzugehen schien.

Unter dem Mikroskope bemerkte ich, dafs die Vertheilung der einzelnen Gemengtheile im Phonolithe eine ungleiche ist, dafs bald der Amphibol, bald der Sanidin, bald der Nephelin vorwaltet. Hiernach ist es unmöglich, dafs zwei verschiedene Stückchen ein und desselben Gesteins eine gleiche chemische Zusammensetzung besitzen können. Am besten wäre es daher vor Anstellung der Analyse eine Durchschnittsprobe einer sehr grofsen Anzahl von, an verschiedenen Punkten gesammelten, Stücken zu nehmen. Dadurch würde man die Zusammensetzung eines ganzen Gesteines finden, während durch unsere jetzigen Gesteins-analytischen Methoden nur die Bestandtheile des angewendeten Stückchens ermittelt werden. Dafs man sich aber vor Beginn der Analyse eine gröfsere Menge Gesteinspulver vorbereitet hat, wird natürlich vorausgesetzt. Hätte man diefs vernachlässigt, so dürfte man sich nicht wundern, wenn die durch Aufschliefsen mit kohlensaurem Natron erlangten Resultate nicht in Uebereinstimmung ständen mit denen durch die Flufssäure-Analyse erhaltenen; es wäre diefs nicht auf die Ungenauigkeit der angewendeten Methoden, oder auf die Nachlässigkeit des Analytikers, sondern meist lediglich auf die verschiedene Vertheilung der Gemengtheile in den beiden analysirten Gesteinsstückchen zu schieben. Jedoch ist es dem reisenden Geologen und dem Analytiker meist unmöglich, sich sehr grofse Massen von Material zu verschaffen. Auch wäre zur Zerkleinerung der letzteren ein besonderer Apparat nöthig, der entweder als Poch- oder Walzwerk, jedoch so eingerichtet seyn

Digitized by Google

müfste, dafs mit den zu zerkleinernden Gesteinen weder Eisen noch Stahl in unmittelbare Berührung kämen, da hierdurch nicht unbedeutende Fehlerquellen für die Analyse entstehen würden. Schon beim Zerkleinern von Gesteinen im Stahlmörser bemerkt man, dafs einzelne Eisentheilchen [1]) von demselben abgelöst werden.

Es kommt aber auch, aufser für technische Zwecke, gewöhnlich weniger darauf an, die absoluten Mengen der in einer Gesteinsmasse enthaltenen elementaren Bestandtheile kennen zu lernen. Der Litholog, welcher meist aus seiner Analyse auf die Natur der das Gestein zusammensetzenden Mineralien schliefsen will, hat es mehr mit den relativen Mengen-Verhältnissen zu thun. Es genügt ihm daher schon oft die Zusammensetzung eines einzelnen Stückes zu kennen.

Zweckmäfsig dürfte es aber erscheinen, stets solche Gesteins-analytische Methoden anzuwenden, nach welchen *sämmtliche* Bestandtheile durch *eine einzige* Analyse ermittelt werden können.

Da die Anwendung des kohlensauren Baryts manche Unannehmlichkeit hat, so zog ich vor, das Gestein nach dem Vorgange des Hrn. H. Sainte-Claire Deville mit einer bestimmten Menge kohlensauren Kalkes zusammen zu schmelzen, und das erhaltene Phonolith-Kalkglas der weiteren Analyse zu unterwerfen. Die in allen Phonolithen des böhmischen Mittelgebirges angetroffene Titansäure nöthigte mich, von dem Gange der Deville'schen Silicat-Analyse hier und da abzuweichen.

Obgleich der von mir eingeschlagene Weg wahrscheinlich nicht der einfachste und kürzeste ist, und man durch weiter fortgesetzte Untersuchungen wohl noch einen in der Ausführung bequemeren finden wird, so veröffentliche ich dennoch die von mir angewendete Methode, da man durch dieselbe ziemlich befriedigende Resultate zu erlangen scheint.

Durch diesen aus der Deville'schen und den andern

1) Bekanntlich besteht der hohle Cylinder aus Eisen.

Digitized by Google

jetzt gebräuchlichen analytischen Methoden [1]) combinirten Gang bestimmt man durch eine einzige Analyse quantitativ: Glühverlust, Phosphorsäure, Titansäure, Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Mangan, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Lithion.

Es sey mir gestattet, die angewendete Untersuchungsweise etwas ausführlicher zu beschreiben und hier und da einige für das Gelingen derselben wesentliche Vorsichtsmafsregeln zu erwähnen.

Zur Bestimmung des Glühverlustes werden kleine Stückchen des zu analysirenden Gesteines in einem kleinen Platintiegel der Weifsglühhitze ausgesetzt. In Ermangelung eines starken Gasgebläses bedient man sich hierzu mit Vortheil der grofsen Lampe (*lampe forge*) oder wohl auch der mit einem starken Blasebalge verbundenen Gasäthergebläse-Lampe des Hrn. Deville.

Die geschmolzene Masse wird aus dem Tiegel gedrückt, und zwischen Papier und dann im Achatmörser zerkleinert und gepulvert. Um die etwaigen Papiertheilchen zu zerstören, glüht man das Pulver. Eine bestimmte abgewogene Menge desselben wird mit einer genau gewogenen Quantität chemisch reinen kohlensauren Kalkes beschickt. Ich wendete bei vorliegender Analyse 80 Proc. desselben an. Den kohlensauren Zuschlagskalk bereitete ich mir durch Behandlung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammoniak. Nachdem er vier Wochen ausgewaschen worden war, erwies er sich als vollkommen chemisch rein. Von diesem Kalke wiegt man gleichzeitig noch eine besondere Quantität ab und setzt dieselbe der Weifsglühhitze aus, um seinen kaustischen Kalkgehalt zu ermitteln.

Nachdem die Beschickung in einem kleinen Platintiegel gut gemengt ist, setzt man sie ebenfalls der Weifsgluth

1) Man vergleiche: H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie; Wöhler Praktische Uebung in der chemischen Analyse; Will Anleitung zur chemischen Analyse; Richter Leitfaden zum Unterricht in der quantitativen analytischen Chemie.

Digitized by Google

aus. Nach dem Erkalten wiegt man wieder. Das (im vorliegenden Falle blofs bouteillengrün gefärbte (Phonolith-Kalk) Glas wird aus dem Tiegel gedrückt und wiederum auf obenerwähnte Weise zerkleinert und gepulvert.

Von diesem Pulver wiegt man eine bestimmte Menge in einer mit einem Deckel versehenen kleinen Platinschale (*capsule*) ab. Man fügt in der Kälte, anfangs tropfenweise, concentrirte Salpetersäure zu, und fährt mit dem Umrühren, wozu ich mich eines kleinen Carneolstäbchens bediene, so lange fort, bis das Gesteins-Kalkglaspulver sich vollkommen und zwar zu einer klaren, wasserhellen Flüssigkeit aufgelöst hat. Würde man, um die Auflösung zu beschleunigen, Wärme anwenden, so erhielte man alsbald eine Gelatine, welche einzelne Partien des zu untersuchenden Pulvers einhüllen und der Einwirkung der Salpetersäure entziehen würde. Die klare Flüssigkeit wird eingedampft und die trockene Masse so lange erhitzt, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Nun fügt man dazu eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Ammoniak und digerirt. Nach einem Zusatze von Wasser kocht man dasselbe immer in derselben Platinschale, welche man aber, um Verluste zu vermeiden, mit einem gut schliefsenden umgekehrten Trichter bedeckt.

Man filtrirt, wäscht aus, und setzt überhaupt so lange dieselbe Operation fort, bis das Filtrat auf dem Platinbleche keinen Rückstand mehr hinterläfst.

Man hat nun im Filtrate:

Kalk
Magnesia
Kali
Natron
Lithion
Manganoxydul
} als salpetersaure Salze.

Der Rückstand aber enthält:

Digitized by Google

Titansäure;

Phosphorsäure, von welcher ich früher bei Gelegenheit der Analyse des Hockenberger Gesteins [1]) erwähnte, dafs dieselbe mit Eisen und Thonerde verbunden bleibe, wenn die Alkalien und Erden durch salpetersaures Ammoniak extrahirt werden;

Thonerde;

Eisenoxyd;

Manganoxyd, resp. Mangansuperoxyd, welches sich nach Hrn. Weeren [2]) aus ersterem bei 160° C. bildet.

Aus dem Filtrate fällt man allen Kalk mittelst oxalsauren Ammoniaks. Der oxalsaure Kalk wird aber durch Glühen über der Deville'schen Lampe in kaustischen Kalk verwandelt und als solcher gewogen. Von dem erlangten Gewichte zieht man die dem zur Analyse angewendeten Gesteins-Kalkglaspulver entsprechende Kalkmenge ab und bestimmt aus der Differenz den procentarischen (salpetersauren) Kalkgehalt der untersuchten Substanz.

Hierauf dampft man das, Magnesia, Manganoxydul und die Alkalien enthaltende, Filtrat ein und erwärmt vorsichtig, um das vorhandene salpetersaure Ammoniak fortzuschaffen. Dann fügt man zu den feuerbeständigen salpetersauren Alkalien etwas Wasser und einige Krystalle von (chemisch reiner) Oxalsäure.

Die Salpetersäure wird beim Abdampfen ausgetrieben, es verwandeln sich die gebildeten oxalsauren Salze aber durch schwaches Glühen in kohlensaure. Man zieht daraus die kohlensauren Alkalien mittelst kochenden Wassers aus, in welchem die Carbonate von Magnesia und Manganoxydul fast unlöslich erscheinen.

1) Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 420.

2) Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 401.

Digitized by Google

Bis hierher wurde gröfstentheils der Methode des Hrn. H. Sainte-Claire Deville [1]) gefolgt.

Die Trennung von Magnesia und Manganoxydul erfolgt auf bekannte Weise.

Zu der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit fügt man nun etwas Chlorwasserstoffsäure. Die abgedampften Chlormetalle behandelt man hierauf in einem kleinen, vor der Lampe geblasenen Fläschchen mit gut eingeriebenem Glasstöpsel mit Aetheralkohol. Das Chlorlithium ist hierin vollständig löslich, wenn diese Behandlung unter öfterem Umschütteln längere Zeit, wenigstens 24 Stunden, dauert. Man filtrirt sehr schnell, bedeckt dabei den Trichter mit einem Uhrglase und setzt das Auswaschen mit Aetheralkohol so lange fort, als noch beim Anbrennen einiger Tropfen desselben eine karminrothe Färbung sich zeigt. Zu weit darf man jedoch das Auswaschen nicht treiben, da aufserdem leicht eine geringe Menge der beiden andern Alkalien in Lösung gehen könnte und dadurch ein bei weitem zu hoher Lithiongehalt gefunden werden würde.

Chlorkalium und Chlornatrium werden mit chemisch reinem Quecksilberoxyd geglüht, um die in ihnen enthaltene Menge Chlormagnesium in Magnesia zu verwandeln. Hierauf bestimmt man das Gewicht der von ihr befreiten Chlormetalle und bewirkt ihre Trennung durch Platinchlorid nach bekannter Methode.

Von der Genauigkeit der beschriebenen Trennungsweise der Alkalien habe ich mich mehrfach überzeugt. Bereits wurden früher auf gleiche Art die Analysen ausgeführt: des Lithion-haltigen Feldspathes [2]) aus der Gegend von Radeberg im Königreich Sachsen und des älteren Weissigits [3]) im dritten Nachtrage zu meiner Amygdalophyr-Arbeit.

1) *Nouvelle Méthode générale d'analyse chimique par M. H. Sainte-Claire Deville.* (*Ann de chimie et phys.* 1854. *III. Série. Tome XLI.*)

1) Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 304 bis 306.

2) von Leonhard und Bronn, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie u. s. w. 1855. S 801.

Digitized by Google

Der bei Behandlung mit salpetersaurem Ammoniak ungelöst gebliebene Rückstand wird in der Kapsel geglüht und in derselben hierauf mit dem vierfachen Gewichte kohlensauren Kali-Natrons geschmolzen. Man behandelt dann das Ganze mit kaltem Wasser, so lange das Ungelöste ein fein zertheiltes Pulver bildet. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird sauer gemacht und im Wasserbade eingedampft, um die Kieselsäure der sich im Filtrate befindlichen geringen Menge kieselsauren Natrons unlöslich zu machen. Man übergiefst diese Masse mit Wasser und fällt aus dem Filtrate die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Der geglühte und als phosphorsaure Magnesia gewogene Niederschlag wurde gelöst und nach Zusatz von Essigsäure eine Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak hinzugefügt, wodurch der bekannte, für die Phosphorsäure so charakteristische gelbe Niederschlag bewirkt wurde.

Das Unlösliche aber wird zu dem noch vorhandenen Rückstande gefügt. Man behandelt das Ganze mit Chlorwasserstoffsäure und dampft es im Wasserbade ein. Nachdem hierauf die Kieselsäure auf die gewöhnliche und bekannte Weise bestimmt worden ist, so setzt man zu dem Filtrate so viel Weinsteinsäure zu, dafs durch Ammoniak kein Niederschlag bewirkt wird. Dagegen fällt man das in der Solution vorhandene Eisenoxyd und einen Theil des Manganoxydes mit Schwefelammonium, wogegen die gesammte Thonerde und Titansäure in Lösung bleiben, letztere jedoch mit Mangan und geringen Mengen von Eisen verunreinigt. Eisen und Mangan werden mittelst bernsteinsauren Ammoniaks auf bekannte Weise getrennt. Die zur Trockne eingedampfte Lösung wird zur Verjagung der ammoniakalischen Salze und zur Zerstörung der Weinsteinsäure erhitzt und schwach geglüht. Ist die hierbei entstandene Kohle ziemlich verbrannt, so behandelt man die poröse Masse portionweise mit geschmolzenem, saurem schwefelsaurem Kali. In Ermangelung eines andern grofsen Platingefäfses geschieht dieſs sehr leicht in der Platinkapsel.

Digitized by Google

Nachdem man die geschmolzene Masse mit vielem *kalten* Wasser aufgelöst hat, fügt man etwas Schwefelsäure zu und bringt die Flüssigkeit zum Kochen. Hierdurch fällt die Titansäure heraus. Man unterstützt letzteres besonders durch Zufügung von schwefligsaurem Natron. Die von der Titansäure abfiltrirte Thonerde-haltige Flüssigkeit wird bis nahe zur Trockne eingedampft. Hierauf setzt man diese Operation in einer Kapsel bei verstärkter Erhitzung fort, bis der Ueberschufs der Schwefelsäure verjagt ist, Das zurückbleibende, saure schwefelsaure Kali aber behandelt man so lange mit kohlensaurem Ammoniak, bis neutrales schwefelsaures Kali sich gebildet hat. Von diesem wird aber die geglühte unlösliche Thonerde durch Behandlung mit Wasser getrennt, filtrirt, geglüht und gewogen. Die Thonerde enthält aber noch Mangan und Spuren von Eisen. Man schmilzt sie daher mit etwas Kali-Natron zusammen, ihre saure Auflösung behandelt man mit Weinsteinsäure, Ammoniak und Schwefelammonium, wodurch Schwefelmangan und Schwefeleisen gefällt werden. Diese Schwefelmetalle werden filtrirt und, da ihre Menge sehr gering ist, sogleich geglüht und als ein Gemenge von Manganoxydoxydul und Eisenoxyd gewogen. Die gewogene Kieselsäure enthält noch einen Theil der Titansäure und geringe Mengen von Mangan. Sie wird zur Trennung beider Substanzen zunächst mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, aufgelöst, mit Salzsäure zersetzt und abgegedampft, wobei man eine höhere Temperatur anwenden mufs als die des Wasserbades, um die etwa gelöste Titansäure unlöslich zu machen. Die (Titansäure-haltige) Kieselsäure wird nun auf bekannte Weise weiter behandelt, zu der davon abfiltrirten Flüssigkeit aber wird Ammoniak und Schwefelammonium gesetzt. Die gefällte geringe Menge Schwefelmangan wird filtrirt und nachdem sie geglüht und als Manganoxydoxydul gewogen ist, der oben gefundenen Menge des Eisenoxyd-haltigen Manganoxydoxyduls zugefügt und mit derselben weiter behandelt. Zunächst löst man in Salzsäure auf, fügt etwas Salpetersäure hinzu und

Digitized by Google

erwärmt. Man übersättigt annähernd mit kohlensaurem Natron und fügt essigsaures Ammoniak zur Lösung. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird stark gekocht. Es fällt Eisenoxyd nieder, während Mangan in Lösung bleibt. Ersteres wird quantitativ bestimmt und von der gefundenen Menge des Manganoxydoxydul abgezogen. Zur Bestimmung der die Kieselsäure verunreinigenden Titansäure behandelt man sie mit saurem schwefelsaurem Ammoniak in der Kapsel. Nach dem Erkalten vermischt man die Masse mit Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab. Aus dem Filtrate fällt man die Titansäure durch Ammoniak.

Noch ist zu erwähnen, dafs immer, wenn ich bei der Analyse des Nestomitzer Phonolithes mit saurem schwefelsaurem Kali operirte, das Platingefäfs etwas angegriffen ward. Hr. H. Rose erwähnt diesen Umstand schon in seinem Handbuche der analytischen Chemie, Bd. II, S. 4. Natürlich sind diese Platinmengen quantitativ ermittelt und bei der Analyse stets berücksichtigt worden. Auch wurden sowohl vor als auch nach jeder Operation die Platingefäfse gewogen.

Endlich bemerkte ich noch, dafs die zu nachstehender Analyse angewendeten Reagentien zum Theil von mir selbst dargestellt werden mufsten, da es fast unmöglich ist, dieselben käuflich rein zu erhalten. Letzteres gilt besonders vom salpetersauren Ammoniak, welches man sich immer selbst darstellen mufs. Auch die angeblich chemisch reinste, im Handel vorkommende Oxalsäure ist selten rein. Die Alkalien-freie Säure, welche man zuweilen käuflich findet, enthält immer noch kleine Mengen von oxalsaurem Kalk, welche der Prüfung gewöhnlich entgehen, da bekanntlich eine concentrirte Oxalsäurelösung etwas oxalsauren Kalk auflösen kann. Bei einem grofsen Zusatze von Wasser fällt derselbe aus. Durch ein vielfach wiederholtes Behandeln mit grofsen Mengen von Wasser und durch Umkrystallisiren erlangte ich die für gegenwärtige Analyse erforderliche Menge vollkommen chemisch reiner Oxalsäure.

Nach dem eben beschriebenen Gange führte ich die

Digitized by Google

Analyse eines frisch erscheinenden Stückes des Nestomitzer Phonolithes aus und erhielt als Resultat meiner Untersuchung:

Glühverlust	1,29
Phosphorsäure	0,29
Titansäure	1,44
Kieselsäure	56,28
Thonerde	20,58
Eisenoxydul	2,86
Manganoxydul	1,45
Kalk	0,46
Magnesia	0,32
Kali	5,84
Natron	9,07
Lithion	0,05.

Aufserdem bestimmte ich, wie schon oben angeführt wurde, den Chlorgehalt eines Stückchens vom Nestomitzer Phonolith zu

0,54 Proc.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurde das Gesteinspulver mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in einem Kolben längere Zeit in der Wärme behandelt; aus der abfiltrirten Flüssigkeit aber durch Zusatz von Chlorbarium schwefelsaurer Baryt gefällt.

Ich fand den Schwefelgehalt des Nestomitzer Gesteins nach zwei verschiedenen Proben stets

= 0,02 Proc.,

welches einem Eisenkiesgehalte entspricht von

0,04 Proc.

Fluor wurde vor dem Löthrohre erkannt.

Im Glaskölbchen erhielt man nur Spuren von Wasser.

Sucht man annähernd zu bestimmen die Mengenverhältnisse der einzelnen durch das Mikroskop erkannten und weiter oben angeführten Gemengtheile des Nestomitzer Phonolithes, so kann man zu dieser annähernden Berechnung folgende Sauerstoffverhältnisse der betreffenden Mineralien annehmen:

Digitized by Google

beim Titanit (Rammelsberg Handwörterbuch, Suppl. Bd. II, S. 185)

$$\ddot{Si} : \ddot{Ti} : \dot{Ca} \text{ und } \dot{Fe} = 2 : 2 : 1;$$

beim Sanidin

$$\ddot{Si} : \ddot{Al} : \dot{K}, \dot{Na}, \dot{Mg} = 12 : 3 : 1;$$

beim Nephelin nach Scheerer (Rammelsberg Handwörterb., Bd. II, S. 8)

$$\ddot{Si} : \ddot{Al} : \dot{Na} : \dot{K} = 4\tfrac{1}{2} : 3 : 1 = 9 : 6 : 2,$$

wobei sich $\dot{K} : \dot{Na} = 1 : 4$ verhält;

beim Amphibol

$$\ddot{Si} : \dot{R} = 9 : 4.$$

Man gelangt dann zu der in beigefügter Tabelle angegebenen muthmafslichen Zusammensetzung des analysirten Stückchens des Nestomitzer Phonolithes:

Digitized by Google

Uebersicht der muthmasslichen Zusammensetzung eines Stückchens Phonolith von Nestomitz in Böhmen.

	Gefunden durch die Analyse.	Titanit.	Sanidin.	Nephelin.	Arfvedsonit ähnlicher Amphibol.	Eisenkies.	Berechnete Summa.
$\dot{\ddot{T}}i$	1,44 mit Sauerstoff 0,57	1,44 mit 0 . . . 0,57	. . . mit 0	. . . mit 0	. . . mit 0	. . . . .	1,44 0,57
$\dot{\ddot{S}}i$	56,28 29,22	1,10 0,57	36,29 18,84	14,21 7,38	4,68 2,43	. . . . .	56,28 29,22
$\dot{\ddot{A}}l$	20,58 9,62	. . . .	10,08 4,71	10,50 4,91	. . . .	. . . . .	20,58 9,62
Fe	2,83 0,63	0,67 0,15	. . . .	. . . .	2,16 0,48	. . . . .	2,83 0,63
Fe	0,02	. . . .	. . . .	. . . .	. . . .	0,02	0,02 . . . .
Mn	1,45 0,33	. . . .	. . . .	. . . .	1,45 0,33	. . . . .	1,45 0,33
Ca	0,46 0,13	0,46 0,13	. . . .	. . . .	. . . .	. . . . .	0,46 0,13
Mg	0,32 0,13	. . . .	0,32 0,13	. . . .	. . . .	. . . . .	0,32 0,13

Digitized by Google

K	5,84	0,99			3,89	0,66	1,95	0,33			5,84	0,99
Na	9,07	2,33			2,92	0,75	5,10	1,31	1,05	0,27	9,07	2,33
L	0,05	0,03			0,05	0,03					0,05	0,03
P	0,29	0,16			?				?			
S	0,02	1,29									0,02	0,02
Cl	0,54						?					
Fl	nicht quantitativ bestimmt				?				?			
H	Spur						?					
Sonstiger Glühverlust			3,67	1,42	53,55	25,12	31,76	13,93	9,34	3,51	0,04	9 8,36 43,93

Digitized by Google

In dieser Uebersicht wurde mit Ausnahme des an Schwefel gebundenen metallischen Eisens, der übrige gesammte Eisengehalt als Oxydul aufgeführt. Da in dem *Nestomitzer* anscheinend noch frischen Gesteine Magneteisen nur eine Seltenheit ist, dasselbe aber meist als aus Amphibol und *Eisenkies* entstanden zu betrachten seyn möchte, so fand in der allgemeinen Uebersicht der Bestandtheile dieses Gesteins die äufserst geringe Magneteisenmenge keine Berücksichtigung.

Um mich von der Möglichkeit einer Umwandlung des Eisenkieses in Magneteisen zu überzeugen, pulverisirte ich einige kleine ganz frisch erscheinende Eisenkies-Krystalle von Johann-Georgenstadt. Das Pulver, welches ich mir bereitete, war *nicht* magnetisch. Es wurde 24 Stunden mit kohlensaurer Natronlauge digerirt. Das von der Flüssigkeit abfiltrirte Pulver hatte eine unstreitig dunklere Farbe angenommen und mit dem Magnetstäbchen konnten einzelne kleine, schwarze, magnetische Theilchen ausgezogen werden. Nachdem zu dem Filtrate überschüssige Salzsäure gefügt war, bewirkte Chlorbarium einen weifsen Niederschlag, zum Beweis, dafs sich bei Umwandlung des Eisenkieses in Magneteisen Schwefelsäure gebildet hatte.

Obgleich Apatit gern ein Begleiter des Nephelin zu seyn pflegt, so gelang es mir doch nicht Apatit-Nadeln unter dem Mikroskope mit Sicherheit zu erkennen. Möglicher Weise gehört die durch die Analyse gefundene Phosphorsäure, ebenso wie das vorhandene Fluor dem glasigen Feldspathe und dem Arfvedsonit ähnlichen Amphibole an, während der nicht unbedeutende Chlorgehalt dem Nephelin zuzurechnen seyn dürfte. Die Spur Wasser scheint aber zu verrathen, dafs der Nephelin des Gesteines sich zu verändern anfängt. —

Digitized by Google

IV. *Ueber die Modification der mittlern Volumina einiger Salzatome und deren Lösungen;* *von P. Kremers.*

(Fortsetzung von Bd. 99, S 63.)

Die nachfolgenden Blätter behandeln die räumlichen Verhältnisse der Glieder einzelner Triaden genau in der früher angegebenen Weise. Die Beobachtungen, welche dieser Untersuchung zu Grunde liegen, finden sich in einem beigegebenen Anhange zusammengestellt.

Wenn $h = \frac{K + Li}{2}$ und $m = Na$ ist, so ist

$$\frac{h - m}{h} = + 0{,}16.$$

Die vorstehende Contraction ist zwar sehr bedeutend, allein Contractionen von dieser Gröfse und selbst noch weit bedeutendere finden auch statt bei der Vereinigung solcher Körper, die wieder getrennt werden können. So z. B. ist, wenn sich feste Schwefelsäure mit Bleioxyd zu schwefelsaurem Bleioxyd vereinigt, die Contraction nicht geringer als + 0,24.

Wenn nun jedes der beiden sich vereinigenden Atome K und Li schon mit irgend einer andern Masse verbunden ist, wie etwa mit dem Atome Cl, so können möglicher Weise die beiden Atome K und Li, wenn auch vielleicht nicht ganz genau, so doch wenigstens annähernd so aufeinander wirken, wie im isolirten Zustande; es wird alsdann die genau gleiche oder doch nur um Weniges veränderte Contraction sich auf eine gröfsere Masse vertheilen, sie wird also im Verhältnifs zu dieser Masse als Einheit geringer seyn als der obige Werth + 0,16. Es folgen hiernächst die vier Fälle, welche bisher angeführt werden können und welche sämmtlich dieser Voraussetzung entsprechen:

Digitized by Google

$h = \left(\frac{K+Li}{2}\right) O, CO_2$; $m = NaO, CO_2$; $\frac{h-m}{h} = +0{,}10$

Cl $= +0{,}09$

O, SO_3 $= +0{,}06$

O, NO_5 $= +0{,}003$

Die vier den Atomen K und Li beigefügten Atomcomplexe sind nach dem Gewichte geordnet; da sie alle durchaus verschiedenen Gruppen angehören, so wird die regelmäfsige Abnahme der Contraction um so mehr auffallen. Die Abnahme der Contraction noch weiter zu verfolgen, zu entscheiden, ob sie in eine Expansion übergeht, mag späteren Versuchen vorbehalten seyn. Es ist diefs übrigens keineswegs ganz unwahrscheinlich, zumal bei der Vereinigung zweier anderer, den vorerwähnten so sehr ähnlicher Atome, Ba und Ca nämlich und deren Salzatomen, bisher vorherrschend nur Expansionen beobachtet wurden. Die specifischen Gewichte von Ca und Sr wurden in neuster Zeit von Bunsen bestimmt. Hiernach müfste, wenn Ca und Ba, gleichwie Li und K, unter Contraction sich verbänden, das specifische Gewicht von Ba wenigstens geringer seyn als 3,12. Nach einer älteren Angabe von Clarke ist dagegen das specifische Gewicht von Ba nicht weniger als 4 oder sogar etwas mehr. Mag nun auch vielleicht die ältere Angabe von Clarke nicht ganz genau seyn, so scheint mir doch der Unterschied gar zu bedeutend, als dafs man eine hier auftretende Expansion ohne Weiteres in Abrede zu stellen berechtigt sey. Die Modificationen der Salzatome, welche hier angeführt werden können, sind hiernächst zusammengestellt. Wo es möglich war, sind nur die Angaben ein und desselben Beobachters miteinander verglichen und der Beobachter alsdann angeführt, wo nicht aus dem Anhang zu ersehen:

$h = \left(\frac{Ba+Ca}{2}\right) O$; $m = SrO$; $\frac{h-m}{h} = -0{,}05$ (Karsten)

$+0{,}02$ (Filhol)

O, aq $+0{,}09$ (Filhol)

O, CO_2 (Arragonit) $-0{,}03$

(Kalkspath) $+0{,}01$

Digitized by Google

Cl	—0,02 (Karsten)
	—0,02 (Filhol)
O, SO_3	—0,04
O, NO_5	+0,04 (Filhol)

Wenn man von den vorstehenden Fällen drei aus den Beobachtungen von Filhol abgeleitete abrechnet, so tritt nur bei den kohlensauren Salzen eine Contraction ein und zwar auch dann nur, wenn der Kalkspath, nicht aber, wenn der Arragonit mit den beiden anderen Salzatomen verglichen wird. Dafs letzterer Vergleich der natürlichere ist, bedarf bei der so grofsen Aehnlichkeit der Krystallformen wohl kaum der Erwähnung. Sämmtliche Expansionen sind auch kleiner als —0,16, welch letzterer Werth den vorliegenden Beobachtungen zufolge die bei der Vereinigung von Ca und Ba eintretende Expansion bezeichnet. Hierin stimmt also die Gruppe der alkalisch erdigen Metalle mit der der alkalischen Metalle überein; die Abnahme der Modification erscheint aber hier nicht mehr so gleichmäfsig, wie sie dort beobachtet wurde.

Auch bei der dritten Triade Hg, Pb und Ag wird eine Expansion beobachtet:

$$h = \frac{Hg + Ag}{2};\ m = Pb;\ \frac{h-m}{h} = -0{,}03 \text{ (Karsten)}.$$

Was indefs von den Salzatomen dieser Triade bisher vorliegt, giebt noch so wenig übereinstimmende Resultate, dafs es einstweilen überflüssig erscheint, auf diese näher einzugehen.

Dagegen verdienen hier noch einzelne andere Triaden hervorgehoben zu werden:

$$h = Na\left(\frac{J + Cl}{2}\right);\ m = NaBr;\ \frac{h-m}{h} = +0{,}05 \text{ (Anhang)}$$

K —0,03 (Karsten)

Der hier beobachtete Uebergang von der positiven zur negativen Modification würde mit dem schon oben Angeführten noch vereinbar seyn, und gilt dasselbe auch von dem ersten der beiden folgenden Fälle:

Digitized by Google

$h = \mathrm{NaO}, \left(\frac{J+Cl}{2}\right)O_5$; $m = \mathrm{NaO}, BrO_5$; $\frac{h-m}{h} = -0{,}01$
K $+0{,}04$;

Der zweite Fall würde gewifs auch eine negative Modification zeigen, wenn nicht das chlorsaure Kali in Anbetracht seiner Krystallform und des davon so sehr abhängigen Atomvolums eine so auffällige Ausnahme von allen dieser Reihe angehörigen Gliedern bildete. Ist es ja doch von all den wasserfreien Salzen, welche sowohl die Metalloide Cl, Br und J mit den Metallen Na und K, als auch die Säuren ClO_5, BrO_5 und JO_5 mit den Basen NaO und KO bilden, nur das einzige chlorsaure Kali, welches nicht dem regulären Systeme angehört und welches sich nicht der bei Triaden so vielfach beobachteten regelmäfsigen Volumzunahme unterordnet [1]). Würde es gelingen, auch ein reguläres chlorsaures Kali darzustellen, so würde dieses zweifelsohne ein geringeres Atomvolum haben, als das bisher bekannte; denn auch abgesehen, dafs es ganz natürlich erscheint, anzunehmen, die Materie könne in keiner Form den Raum so dicht ausfüllen als in der des Würfels, so sind überdiefs auch bereits einige Fälle bekannt geworden, welche für diese Ansicht sprechen können [2]).

Das specifische Gewicht des regulären chlorsauren Kalis brauchte nur etwas höher als 2,54 zu seyn, damit auch dieses Salzatom sich in räumlicher Hinsicht den andern

1) Isomorphe Körper derselben Triaden haben daher kein gleiches Volum; die Volumina können indefs in dem Maafse sich nähern, als sie gröfser werden. Die Volumina können auch annähernd gleich seyn bei isomorphen Körpern verschiedener Triaden, wie es schon öfter beobachtet wurde; allein solche Erscheinungen sind einstweilen nicht als gesetzmäfsige, sondern als zufällige anzusehen.

2) C reg. spec. Gew. = 3,5; hexag. = 2,2. FeS_2 reg. = 5,0; rhomb. = 4,7. Granat = 3,4 — 4,3; Vesuvian = 3,3 — 3,5. Ein hiervon abweichender Fall ist: AgS reg. = 7,0; rhomb. = 7,33 Mittel. (Kenngott, Pogg. Ann. Bd. 95, S. 462.) Eine Analyse der letzteren Verbindung ist daselbst nicht angeführt. Auch der rhombische Schwefel (spec. Gew. = 2,05) hat ein kleineres Atomvolum als der zwei- und eingliedrige (spec. Gew. = 1,98).

Digitized by Google

vollkommen anreihe, damit ferner, wie bei dem chlorbrom- und jodsauren Natron, so auch bei den entsprechenden Kalisalzen eine negative Modification eintrete. Es wiederholt sich also hier so ziemlich derselbe Fall, wie er weiter oben eintrat, als es sich darum handelte, ob Kalkspath oder ob Arragonit mit den beiden anderen kohlensauren Salzen zu vergleichen sey.

Die so sehr verschiedenen Dichtigkeitszustände, welche ein und dieselbe Materie im festen Zustande darbieten kann und deren mangelhafte Kenntnifs in der vorangehenden Untersuchung einzelne Hypothesen nothwendig machte, diese verschiedenen Zustände werden beseitigt, sobald man die Salzatome nicht mehr im festen, sondern im aufgelösten Zustande betrachtet. Da sich hierbei ganz einfache Verhältnisse darbieten, so möchten gerade diese um so mehr verdienen, untersucht zu werden, als sie am ehesten ein Mittel an die Hand geben, die zusammengehörigen Dichtigkeitszustände der festen Materie herauszufinden.

Was im Folgenden über die Modification der mittleren Volumina gelöster Salzatome angeführt wird, reiht sich unmittelbar an die frühere Untersuchung an.

Aus den im Anhang angeführten Beobachtungen habe ich für LiCl folgende Interpolationswerthe abgeleitet:

Atome.	Volum.
10	101,80
20	103,75
30	105,80
40	107,86

Wenn man diese Werthe mit den für NaCl und KCl schon früher (Bd. 98, S. 60) angeführten combinirt, so berechnen sich folgende Modificationen:

$h = \left(\frac{K+Li}{2}\right)Cl$; $m = NaCl$; $\frac{h-m}{h}$

		Diff.
$= +0{,}0054$	(10)	
$0{,}0099$	(20)	45
$0{,}0144$	(30)	45
$0{,}0182$	(40)	38

Digitized by Google

Die anderen Interpolationswerthe sind:

Atome	Ba Cl	Sr Cl	Ca Cl
10	101,42	101,14	101,08
20	103,04	102,48	102,38
30	104,78	103,98	103,80
	Ba Br	Sr Br	Ca Br
10	102,46	101,93	101,80
20	105,10	104,00	103,77
30	107,80	106,18	105,83
40	110,62	108,47	107,95
50	113,54	110,82	110,18
60	116,46	113,18	112,45
70	119,44	115,62	114,73

Aus den vorstehenden Werthen berechnen sich die folgenden Modificationen:

		Diff.
$h=\left(\frac{Ba+Ca}{2}\right)Cl$; $m=SrCl$; $\frac{h-m}{h}=+$	0,0011 (10)	
	0,0022 (20)	11
	0,0030 (30)	8
$h=\left(\frac{Ba+Ca}{2}\right)Br$; $m=SrBr$; $\frac{h-m}{h}=+$	0,0020 (10)	
	0,0041 (20)	21
	0,0061 (30)	20
	0,0075 (40)	14
	0,0093 (50)	18
	0,0111 (60)	18
	0,0125 (70)	14

Die drei vorstehenden Fälle unterscheiden sich also nicht von dem früher mitgetheilten [1]). Die Modificationen haben gleiches Vorzeichen, sie wachsen mit der wachsenden Anzahl gelöster Salzatome, die Differenzen der Zunahme werden beständig geringer. Die Modificationen werden aber auch relativ gröfser, wenn eine gleichbleibende Atommenge durch schwerere Atome derselben Reihe substituirt wird und ist es also auch hier wieder *qualitativ* durchaus gleich, ob ein Salzatom durch zwei ihm gleiche

1) KCl; KBr; KJ.

Digitized by Google

oder durch ein anderes schwereres derselben Reihe ersetzt wird (Bd. 98, S. 61).

Wenn nun den bisherigen Erfahrungen zufolge die Uebereinanderlagerung der Curven einer Triade in der Regel eine solche ist, dafs die Curve des leichtesten Gliedes zu unterst, die des schwersten Gliedes zu oberst und die des mittleren Gliedes dazwischen liegt, so ist also in dem vorerwähnten zwiefachen Anwachsen der Modification die Möglichkeit gegeben, dafs diese regelmäfsige Uebereinanderlagerung gestört, ja auch wohl gänzlich umgekehrt werden kann.

Wenn auch noch nicht die einzelnen Uebergänge, so wurden doch bereits Fälle einer gänzlichen Umkehrung der regelmäfsigen Aufeinanderfolge beobachtet und zwar, wie es die Theorie erfordert, an verhältnifsmäfsig sehr schweren Salzatomen. In dieser Hinsicht verweise ich auf die beiden Gruppen

$$KO,\ ClO_5;\ KO,\ BrO_5;\ KO,\ JO_5;$$
$$NaO,\ ClO_5;\ NaO,\ BrO_5;\ NaO,\ JO_5.$$

Aus den frühern und einer im Anhange angeführten Beobachtung habe ich für die einzelnen Glieder dieser Gruppen folgende Interpolationswerthe abgeleitet:

Atome	KO, ClO_5	KO, BrO_5	KO, JO_5
5	102,37	102,19	101,85
	NaO, ClO_5	NaO, BrO_5	NaO, JO_5
5	101,85	101,78	101,33

Hieraus berechnen sich folgende Modificationen:

$$h = KO,\ \left(\frac{Cl+J}{2}\right)O_5;\ m = KO, BrO_5;\ \frac{h-m}{h} = -0{,}0008$$

$$h = NaO, \left(\frac{Cl+J}{2}\right)O_5;\ m = NaO, BrO_5;\ \frac{h-m}{h} = -0{,}0019.$$

Negative Modificationen wurden also bisher nur bei solchen Triaden beobachtet, deren Volumscurven, um mich in Folge eines kürzern Ausdrucks zu bedienen, *sämmtlich negativ* sich verhalten, wogegen alle andern Triaden, deren Volumscurven sich *sämmtlich positiv* verhalten, auch nur *positive Modificationen* zeigten. Würde dieser Satz sich

Digitized by Google

als allgemein herausstellen, so müfste unter den vielen Triaden sich auch eine finden, deren Volumscurven bei irgend einer für alle Triaden constanten Anzahl gelöster Salzatome keine Modification zeigten, es müfste das allgemeine Curvensystem, von welchem die Systeme der einzelnen Triaden nur Abschnitte bilden, von der Art seyn, dafs alle drei Curven sich in einem einzigen Punkte schneiden. Ob dieses so einfache, oder ob vielmehr auch hier das weit complicirtere Verhältnifs einer Durchkreuzung in mehreren Punkten eintritt, wie es bei den Löslichkeitserscheinungen bisher ausschliefslich beobachtet wurde, darüber müssen spätere Versuche entscheiden.

Es wäre nun schliefslich noch ein Vergleich anzustellen zwischen den verschiedenen Modificationen, welche ein aus denselben Endgliedern resultirendes Mittelglied zeigt, je nachdem es in die beiden Endglieder wieder zerlegt werden kann oder auch nicht. Von den früher (Bd. 98, S. 58) untersuchten Gemischen eignet sich zwar keines zu einem solchen Vergleich, allein da bei allen die Modification den Werth 0,001 nie erreichte, in allen vorerwähnten Fällen dagegen die Modification bereits bei 10 gelösten Salzatomen gröfser als 0,001 war, so ist es wohl nicht unwahrscheinlich, dafs eben die Gröfse der Modification es ist, woran bei allen vorerwähnten Mittelgliedern jeder Versuch einer Wiederzerlegung noch scheiterte.

Anhang.

Die relativen Volumina der Salzatome im festen Zustande, welche den vorstehenden Rechnungen zu Grunde gelegt wurden, sind folgende:

K	565	G. Luss. u. Th.	KO, CO_2	382	Karsten
Na	295	do.	NaO, CO_2	269	do.
Li	137	Bunsen	LiO, CO_2	216	eig. Beob.
KCl	481	Kopp	KO, SO_3	409	Kopp
NaCl	340	do.	NaO, SO_3	337	Karsten
LiCl	263	eig. Beob.	LiO, SO_3	308	eig. Beob.
KBr	617	Karsten	KO, NO_5	602	Karsten
NaBr	418	eig. Beob.	NaO, NO_5	483	Kopp
KJ	714	Karsten	LiO, NO_5	367	eig. Beob.
NaJ	544	Filhol	KO, ClO_5	652	do.

Digitized by Google

NaO, ClO_5	539	Berthelot	BaCl	352	Karsten
KO, BrO_5	639	eig. Beob.		347	Filhol
NaO, BrO_5	565	do.	SrCl	354	Karsten
KO, JO_5	673	do.		335	Filhol
NaO, JO_5	576	do.	CaCl	340	Karsten
Ba	214	Clarke		310	Filhol
Sr	216	Bunsen	BaO, CO_2	287	Karsten
Ca	158	do.	SrO, CO_2	255	do.
BaO	202	Karsten	CaO, CO_2 (A)	208	Breithaupt
	175	Filhol	(K)	230	Le Roy u. Dum.
SrO	165	Karsten	BaO, SO_3	328	Mohs
	140	Filhol	SrO, SO_3	320	Karsten
CaO	111	Karsten	CaO, SO_3	290	do.
	110	Filhol	BaO, NO_5	510	Filhol
BaO, aq	238	do.	SrO, NO_5	463	do.
SrO, aq	210	do.	CaO, NO_5	458	do.
CaO, aq	223	do.	Ag	130	Karsten
			Pb	114	do.
			Hg	92	Kopp

Die specifischen Gewichte wird man an verschiedenen Orten angegeben finden; die von mir neuerdings bestimmten sind folgende:

LiCl	1,998	LiO, NO_5	2,334	KO, JO_5	3,979
NaBr	3,079	KO, ClO_5	2,350	NaO, JO_5	4,277
LiO, CO_2	2,111	KO, BrO_5	3,271		
LiO, SO_3	2,210	NaO, BrO_5	3,339		

Sie beziehen sich sämmtlich auf Wasser von 17°,5 C. als Einheit. Die in einem heifsen Luftstrome entwässerten Salze wurden in einem gewöhnlichen Picnometer gewogen und letzteres anfänglich nur zur Hälfte mit Petroleum angefüllt. Es wurde darauf evacuirt und, um das Entweichen der Luft noch mehr zu befördern, gleichzeitig geschüttelt. Bei dieser Verfahrungsweise konnte ich nachträglich nie eine Luftblase bemerken. Das spec. Gew. von KO, ClO_5 ist das Mittel aus zweien (2,347 und 2,354), weil eine frühere (Bd. 95, S. 123) Bestimmung, wobei zwar auch geschüttelt, nicht aber gleichzeitig evacuirt wurde, ein weit geringeres (2,296) ergab.

Es folgen hiernächst die beobachteten specifischen Gewichte der Salzlösungen.

Digitized by Google

Colonne *A* enthält das chemische Zeichen des gelösten Salzatoms,

B das beobachtete specifische Gewicht der luftfreien Lösung bei 19°,5 C., das des luftfreien Wassers bei derselben Temperatur als Einheit gesetzt,

C die Gewichtstheile,

D die Atome des gelösten wasserfreien Salzes, das Gewicht des lösenden Wassers als 100 angenommen,

E das relative Volum der Lösung, das des lösenden Wassers als 100 genommen.

A	*B*	*C*	*D*	*E*
Li Cl	1,0278	5,04	12,00	102,20
	1,0541	10,38	24,72	104,72
	1,0896	18,39	43,79	108,65
	1,1247	27,09	64,51	112,99
	1,1832	43,51	103,59	121,29
	1,2362	60,26	143,47	129,64
Na O, JO_5	1,0698	8,13	4,11	101,08
Ba Cl	1,0760	8,88	8,54	101,19
	1,1521	18,24	17,54	102,63
	1,2245	27,53	26,47	104,15
	1,2837	35,44	34,08	105,51
Sr Cl	1,0823	9,81	12,37	101,46
	1,1632	20,12	25,37	103,27
	1,2401	30,57	38,55	105,29
	1,3114	41,04	51,76	107,55
	1,3816	51,69	65,18	109,79
Ca Cl	1,0545	6,97	12,56	101,44
	1,0954	12,58	22,66	102,77
	1,1681	23,33	42,04	105,58
	1,2469	36,33	65,47	109,34
	1,3234	50,67	91,29	113,85
	1,3806	62,90	113,33	117,99
Ba Br	1,1440	17,81	11,99	102,98
	1,3005	38,83	26,15	106,75
	1,4507	60,92	41,03	110,92
	1,5816	81,97	55,20	115,05
	1,7115	104,68	70,49	119,59
Sr Br	1,1327	16,15	13,04	102,54
	1,2620	33,05	26,70	105,43

Digitized by Google

A	B	C	D	E
Sr Br	1,3784	49,51	39,99	108,47
	1,5106	69,57	56,19	112,26
	1,6809	98,13	79,27	117,87
Ca Br	1,1386	17,65	17,65	103,33
	1,2660	35,43	35,43	106,97
	1,3983	55,91	55,91	111,50
	1,5214	77,04	77,04	116,37
	1,6517	102,56	102,56	122,64

Bei den vorstehenden Beobachtungen überschritten die Temperaturschwankungen in der Rührvorrichtung nie den Werth 0°,05 nach beiden Seiten, im Uebrigen wurde genau so verfahren, wie früher (Bd. 95, S. 117) angegeben. Fehlerquellen können daher nur in etwaigen Verunreinigungen und in der Analyse liegen. Was ich von jenen auffinden konnte, waren nur Spuren [1]), die ich vernachlässigen zu können glaubte, um so mehr, da die Analyse immer in der Weise ausgeführt wurde, dafs alles Aufgelöste gewogen wurde. Die beiden Lösungen von Li Cl und Na O, JO_5 wurden zu diesem Zweck in einem Luftstrom von 150° entwässert, die übrigen Lösungen wurden mit reiner Schwefelsäure versetzt und der Salzgehalt aus dem schwefelsauren Salze berechnet. Die Barytsalze wurden aus der wässerigen Lösung präcipitirt, die Strontian- und Kalksalze dagegen aus der mit absolutem Alkohol versetzten. Das Filtrat wurde in allen Fällen zur Trockne abgedampft und der geringe Rückstand geglüht und ebenfalls berechnet [2]).

1) Die Kalksalze enthielten eine Spur Mg, waren aber frei von Sr und Ba; die Strontiansalze waren auch frei von Ba. Die Salze waren aus den natürlichen Carbonaten dargestellt.

2) Die Barytsalze konnten daher nur sehr geringe Mengen von Sr und Ca enthalten.

Digitized by Google

V. *Das polarisirte Licht schwingt in der Polarisationsebene; von C. H. A. Holtzmann.*

1. Nimmt man ein Beugungsgitter mit parallelen Spalten, welche wie ich des kürzeren Ausdruckes wegen annehmen will, vertical stehen sollen, und läfst man auf dieses Gitter ein horizontales Lichtbündel fallen, so wird dieses Licht in horizontaler Richtung durch Beugung ausgebreitet werden. Ist das einfallende Licht linear polarisirt, so wird man seine Schwingungen zerlegen können in verticale, also mit der Spalte parallele, und in horizontale. Die verticalen Schwingungen werden durch die Beugung selbst nicht geändert werden; wohl aber die horizontalen, welche sich wieder zerlegen lassen in solche, die in der Richtung eines betrachteten gebeugten Strahls liegen, und in solche, die normal auf diese gerichtet sind: die ersten werden Verdichtungswellen in dieser Richtung geben und nicht als Licht empfunden werden, die zweiten dagegen werden als Transversalwellen in der Richtung des gebeugten Strahls fortgehen und mit der nach derselben Richtung fortgehenden verticalen Schwingung zusammen das gebeugte Licht geben.

Das gebeugte Licht hat hiernach dieselbe verticale, aber eine andere und kleinere horizontale Componente als das einfallende Licht; und seine Schwingungsrichtung kann daher mit der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes nicht zusammenfallen; sie mufs steiler seyn als diese.

Es ist leicht die Schwingungsrichtung in dem gebeugten Lichte hiernach zu bestimmen. Ist die Richtung des einfallenden Lichtstrahls normal auf die Fläche des Beugungsgitters gerichtet, und ist s der Abstand eines Aethertheilchens zur Zeit t von seiner Gleichgewichtslage, so ist unter der Voraussetzung, dafs nur Transversalwellen auf das Gitter treffen, die Verticalprojection von s, wenn α der Winkel der Schwingungsrichtung oder von s mit der Verticalen ist, gleich

Digitized by Google

$$s \cos \alpha,$$

und die horizontale, in die Ebene des Gitters fallende

$$s \sin \alpha.$$

Für einen gebeugten Strahl, welcher mit der Fortsetzung des einfallenden Strahls den Winkel β, den Beugungswinkel, bildet, zerfällt nun die Schwingung, welche durch $s \sin \alpha$ gegeben ist, in eine in der Richtung des gebeugten Strahls, für welche der Abstand des Aethertheilchens von seiner Ruhelage

$$s \sin \alpha \sin \beta$$

ist, und in eine Schwingung normal auf dem gebeugten Strahl, welche durch den Abstand

$$s \sin \alpha \cos \beta$$

gegeben ist. Diese letzte Schwingung giebt mit der verticalen $s \cos \alpha$ die transversale Schwingung, welche sich in der Richtung des gebeugten Strahls fortpflanzt, und diese Schwingung geschieht daher gegen die Verticale unter einem Winkel α_1, für welchen

$$(1) \qquad \operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{s \sin \alpha \cos \beta}{s \cos \alpha} = \operatorname{tg} \alpha \cos \beta$$

ist.

Diese Formel stimmt mit der überein, welche von Stokes in seiner grofsen Abhandlung über die dynamische Theorie der Beugung auf anderem Wege gefunden wurde.

2. Die Betrachtung der vorstehenden Nummer kann in zweierlei Weise dazu benutzt werden, die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes zu bestimmen. Entweder kann man den Winkel messen, welchen die Polarisationsebene des einfallenden Strahls mit der verticalen bildet — es sey γ — und ebenso den Winkel der Polarisationsebene des gebeugten Strahls mit der verticalen, welcher γ_1 seyn soll. Ist dann γ_1 gröfser als γ, so schwingt das Licht normal auf der Polarisationsebene; oder es ist γ_1 kleiner als γ, so schwingt das Licht in der Polarisationsebene; es mufs nämlich eine von diesen beiden Lagen der Schwingungsrichtung stattfinden, und die Schwingungsrichtung

Digitized by Google

mufs im gebeugten Lichte steiler seyn, näher an der verticalen liegen als im einfallenden Lichte.

Eine zweite Art der Untersuchung ist folgende. Läfst man das gebeugte Licht durch ein doppelbrechendes Prisma gehen, das so gestellt ist, dafs die beiden durch dasselbe gesehenen Bilder vertical übereinanderstehen, so wird das eine durch die horizontalen und das andere durch die verticalen Schwingungen des gebeugten Lichtes erzeugt werden, wenigstens bei der Art, wie gewöhnlich die doppelbrechenden Prismen construirt sind. Das erste wird also durch die Schwingungen

$$s \sin\alpha \cos\beta$$

und das mit den verticalen Schwingungen durch

$$s \cos\alpha$$

gebildet. Die Intensitäten dieser Bilder werden daher im Verhältnifs

$$(\mathrm{tg}\,\alpha \cos\beta)^2 : 1$$

stehen. Wählt man also $\alpha = 45°$, d. h. stellt man die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes unter 45° gegen die Verticale, so werden sich die Intensitäten verhalten wie

$$\cos\beta^2 : 1,$$

was für β gleich 30° schon

$$3 : 4$$

wird, also schon ganz merklich auftritt. Noch deutlicher wird die Differenz bei gröfseren Beugungswinkeln. *Das schwächere Bild ist das durch die horizontalen Schwingungen erzeugte.*

3. Die erste dieser beiden Beobachtungsmethoden hat Stokes gewählt; ich ging von der zweiten aus, welche in kürzerer Zeit die gewünschte Belehrung giebt.

Zuerst wandte ich Gitter an, welche durch Theilungen in Glas hervorgebracht waren, aber ohne ein deutliches Resultat zu erhalten; diese Gitter geben in Beziehung auf die Polarisation des gebeugten Lichtes sehr unregelmäfsige Resultate, was sich leicht erklären läfst. Ich nahm nun

Digitized by Google

aus dem Beugungsapparat ein Schwerd'sches Rufsgitter, und dieses zeigte die Differenz in der Helligkeit beider übereinanderstehender Bilder für etwas gröfsere Beugungswinkel sehr deutlich. Ich liefs hierzu Sonnenlicht durch eine verticale Spalte in ein dunkles Zimmer treten, in welchem dieses Licht zunächst durch einen Nicol polarisirt wurde, dessen Hauptschnitt unter 45° gegen die Verticale geneigt war. Hierauf traf das Licht das Rufsgitter, indem es durch das Glas eintrat, und aus dem nach hinten unbedeckten Gitter austrat. Die Beugungsspectra wurden in einem hinter dem Rufsgitter aufgestellten Fernrohr wie gewöhnlich betrachtet, wobei nur das Rufsgitter ruhig stand und das Fernrohr allein um die Mittellinie des Rufsgitters horizontal gedacht wurde.

Brachte man nun vor das Ocular des Fernrohrs ein doppeltbrechendes Prisma, und drehte diefs, so dafs man den Verticalfaden des Fadenkreuzes in beiden gesehenen Spectren in einer Verticalen sah, so fand man die beiden Bilder in der Mitte der Beugung, für $\beta = 0$, wo man die Spalte weifs sieht, gleich hell, und erst nach aufsen als β ungefähr 20° war, wurde das eine der Bilder merklich dunkler als das andere; diese Differenz in der Helligkeit beider zugleich gesehenen Bilder der Theile des Beugungsspectrums wächst von hier sehr deutlich. *Das schwächere Bild ist hier das durch die horizontalen Schwingungen erzeugte.*

Untersucht man nun mit diesem doppeltbrechenden Prisma in derselben Lage das Licht, das durch einen Nicol kommt, dessen Hauptschnitt vertical ist, so findet man, dafs das Bild, welches bisher das schwächere war, bleibt, und dafs das Bild, das früher das stärkere war, jetzt verschwindet, d. h. ein Nicol, dessen Hauptschnitt bei horizontaler Längenaxe des Nicols vertical steht, läfst nur horizontale Schwingungen durch, oder *die Schwingungen des Lichtes geschehen in der Polarisationsebene.*

4. Stokes fand aus den Winkelmessungen γ und γ_1 das entgegengesetzte Resultat. Ich versuchte deshalb nun ebenfalls bei dem durch das Rufsgitter gebeugten Lichte

Digitized by Google

die Richtung der Polarisationsebene gegen die Verticale zu messen; aber auch hier fand ich überall und entschieden, dafs dieser Winkel der Polarisationsebene des gebeugten Lichtes mit der Verticalen kleiner wird, je gröfser der Beugungswinkel ist, und dafs dieser Winkel immer kleiner ist als in dem einfallenden Lichte; so dafs also auch hieraus folgt, dafs das Licht in der Polarisationsebene und nicht senkrecht darauf schwingt. Die Resultate meiner Messungen, verglichen mit Formel (1) sind in folgender Zusammenstellung enthalten.

Beugungswinkel β	Winkel der einfallenden Schwingungen mit der Verticalen α oder γ	Winkel der Schwingungen des gebeugten Lichtes mit der Verticalen α_1 oder γ_1		Differenz
		beobachtet	berechnet	
10° 36′	45° 36′	44° 27′	45° 9′	— 42′
20 17	44 5	40 32	42 15	— 1° 43
20 35	45 36	40 52	43 43	— 2 51
31 5	45 0	38 6	40 35	— 2 29
32 15	45 36	38 4	40 49	— 2 45

Man sieht, dafs die Winkel, welche ich für die Polarisationsebene in gebeugtem Lichte erhielt, entschieden kleiner sind als die im Einfallslichte, so dafs also über die Richtungen der Schwingungen des Lichtes, ob in oder ob senkrecht zur Polarisationsebene, gar kein Zweifel seyn kann. Aber zugleich sieht man, dafs die Formel (1) keineswegs genau den Winkel der Schwingungsrichtung in dem gebeugten Lichte giebt, dafs hier noch etwas weiteres zu untersuchen bleibt. Anfänglich glaubte ich diese Abweichungen dadurch erklären zu können, dafs Longitudinalwellen, welche der Einfalls-Nicol in das Beugungsgitter durchlasse, dann im gebeugten Lichte eine transversale Componente geben würden. Allein ich überzeugte mich durch hierauf gerichtete Versuche, dafs von solchem aus longitudinalen Schwingungen durch Beugung entstehendem Lichte wenigstens nichts merkliches aufzufinden

Digitized by Google

war, wenigstens bei meinen Apparaten, woraus noch hervorgeht, dafs hier auch keine solche longitudinale Schwingungen durch den Nicol gelassen werden, was man zwar bisher meist voraussetzte, aber so viel ich weifs, nie nachgewiesen hat. Hierauf hoffe ich übrigens ein andermal zurückzukommen.

Stokes kam zu seinem falschen Resultate aus Untersuchungen, welche er mit Glasgittern anstellte. Auch ich habe anfänglich mit solchen gearbeitet, und glaubte zuweilen auch die Schwingungsrichtung so zu finden, wie sie Stokes fand; allein nirgends war eine Regelmäfsigkeit zu finden. Die Glasgitter, d. h. die durch Einschneiden mit dem Diamante in Glas hervorgebrachten, taugen zu diesen Versuchen nicht, weil die unregelmäfsige Schnittfläche die Erscheinung verwirrt. Diesem Umstande schreibe ich auch den Irrthum von Stokes zu.

Stuttgart, den 15. Sept. 1856.

VII. *Ueber die Enantiomorphie und die optischen Eigenschaften von Krystallen des tesseralen Systems; von Dr. H. Marbach in Breslau.*

Vorliegender Aufsatz enthält die Fortsetzung zu meinen früheren Mittheilungen von Beobachtungen an tesseralen Krystallen, in diesen Annalen Bd. 91, S. 492 und Bd. 94, S. 412.

Naumann nennt Figuren, welche den Gegensatz von Rechts und Links zeigen, oder welche den ihnen symmetrisch gleichen Figuren (ihren Spiegelbildern) nicht congruent sind, *enantiomorph.* Pasteur hat schon früher mit Namen »*hémiédrie non superposable*« die »Dissymmetrie« jener Formen bezeichnet; »*parceque leur image ne peut leur être superposée, pas plus que le gant de la main droite ne*

Digitized by Google

s'adapterait à la main gauche. En d'autres termes, ces formes n'ont pas de plan de symétrie.« (Comptes rendus, T. XLII, p. 1260.) Die letztere Eigenschaft charakterisirt eine derartige Form unabhängig von einer zweiten, ihr symmetrisch gleichen Form. Indefs in jener Definition ist der Sinn des Ausdruckes »*plan de symétrie*« nicht näher bezeichnet. Ein Krystallmodell des Quarzes mit plagiëdrischen Flächen an jedem Ende des Prismas (oder auch ein trigonales oder hexagonales Trapezoëder für sich) wird durch die Ebene der Nebenaxen in zwei congruente Theile zerlegt, und man wird diese Ebene doch wohl als eine Ebene der Symmetrie der Krystallform bezeichnen, obgleich derselbe eine »*hémiédrie non superposable*« ist. Die Enantiomorphie ist begründet in der Ungleichheit der einander folgenden Theile einer Figur, wodurch die Unterscheidung einer Aufeinanderfolge und der entgegengesetzten Folge bedingt ist.

Jede Figur besitzt in sich somit schon den Grund, zu einer zweiten enantiomorph zu seyn oder es nicht zu seyn, und es scheint zweckmäfsig, diefs in der erforderlichen Terminologie auszudrücken. Zwischen zwei enantiomorphe Krystallformen kann man stets eine dritte gestellt denken, von welcher jene beiden dadurch sich ableiten lassen, dafs man einzelne Flächensysteme um eine geeignete Axe nach einer oder der andern Drehungsrichtung wendet, und man kann durch diese Vorstellung sehr leicht und bestimmt zwei enantiomorphe Figuren unterscheiden. Es dürfte daher nicht unpassend erscheinen, wollte man einen deutschen Ausdruck für eine derartige Form gebrauchen (welche zu einer zweiten enantiomorph ist), dieselbe als »in sich gewendet« oder kurz als »gewendet« zu bezeichnen. In allen Krystallsystemen giebt es derartige Formen; bei dem Quarz, der Weinsäure und einer gröfseren Zahl anderer organisch-chemischer Verbindungen, sowie bei dem chlorsauren Natron hat bekanntlich die »innere Wendung« der Krystallformen Interesse gewonnen. Im Nachfolgenden werde ich der Reihe dieser Substanzen noch zwei hinzufügen, und es

Digitized by Google

ist zu erwarten, dafs noch mehr Krystalle den Gegensatz der Wendung in ihrer Form, sowie in ihrem optischen Verhalten erkennen lassen werden; vielleicht auch, dafs dieser Gegensatz in anderen physikalischen Wirkungen dieser Substanzen wird gefunden werden.

Setzt man die (von dem Begriffe der Enantiomorphie ursprünglich unabhängige) Definiton von zwei symmetrisch gleichen Figuren voraus, so kann man definiren: Eine Figur heifst in sich *gewendet*, oder heifst eine *hémiédrie non superposable*, wenn sie durch keine Ebene in zwei einander symmetrisch gleiche Figuren zerlegt wird. Zu einer in sich gewendeten Form giebt es immer eine entgegengesetzt gewendete Form. Zwei entgegengesetzt gewendete Formen sind solche, die Naumann enantiomorphe nennt. Eine Krystallform, welche durch eine Axenebene in zwei congruente gewendete Theile zerfällt wird, ist selbst gewendet; z. B. das trigonale und hexagonale Trapezoëder, das Tetraëder des isoklinischen Systems, die Combinationen von parallelflächigen und geneigtflächigen tesseralen Hemiëdrien. Eine Krystallform dagegen, welche durch eine Axenebene in zwei entgegengesetzt gewendete (d. h. symmetrisch gleiche aber nicht congruente — also enantiomorphe) Theile zerlegt wird, ist nicht in sich gewendet; z. B. die hemitropische Form des Turmalins (durch eine verticale Axenebene getheilt) desgleichen Combinationen des monoklinischen Systemes.

In Betreff der gewendeten Krystalle des tesseralen Systems bemerke ich noch Folgendes. Naumann hält daran fest, dafs eine geneigtflächige und parallflächige Hemiëdrie nicht zu combiniren sey; er sieht das Pyritoëder und ebenso alle anderen Flächen der Krystalle von chlorsaurem Natron als Viertelflächner von solchen Achtundvierzigflächnern an, für welche die bestimmenden Coëfficienten (in der Form [*a ma na*] die Zahlen *m* und *n*) die besonderen Werthe 1 oder 2 oder ∞ erhalten, so dafs die Flächen scheinbar holoëdrische und hemiëdrische, in Wahrheit aber tetartoëdrische seyen. Ich werde indefs schon der Kürze und der

Digitized by Google

Verständlichkeit wegen im Nachfolgenden die Formen so bezeichnen, wie sie sich der Beobachtung darstellen. Keine der tesseralen Formen, welche beobachtet wurden, hat für sich eine Wendung; dieselbe entsteht erst durch die Combination. Die acht rhomboëdrischen Ecken einer parallelflächigen tesseralen Hemiëdrie sind, wie ich früher gezeigt habe, zweierlei Art. Die drei Pentagone, welche eine solche Ecke bilden, sind eine gewendete Figur. Diese Wendung ist an vier Ecken, welche durch das Auftreten eines Tetraëders zugleich abgestumpft werden (oder durch eine andere geneigtflächige Hemiëdrie zugleich zugespitzt werden) gleich und der Wendung der vier anderen entgegengesetzt. Dadurch sind die beiden möglichen einander entgegengesetzten Combinationen des Tetraëders und Pyritoëders, welche ich als rechte und linke Combinationen unterschieden habe, unabhängig von ihrer krystallographischen Stellung bezeichnet, und sind bezogen auf den Gegensatz der Wendung, der in den Theilen einer parallelflächigen Hemiëdrie schon enthalten ist.

Vielleicht dürfte es aber manchen Krystallographen, indem sie gewohnt sind, den Krystallen eine bestimmte Stellung zu ertheilen, angemessen erscheinen, jene Unterscheidung der beiden Combinationen durch die Angabe der Stellung zu bezeichnen. Da ich diese Definitionen früher nicht gegeben habe, so hole ich dieselben hier nach.

Ein Krystall von chlorsaurem Natron wendet die Polarisationsebene rechts, wenn er als eine Combination eines (der Stellung nach) rechten Pyritoëders mit einem rechten Tetraëder angesehen werden kann, — oder was dasselbe ist, wenn der Krystall als eine Combination eines linken Pyritoëders mit einem linken Tetraëder genommen werden kann. Ein Krystall derselben Substanz wendet die Polarisationsebene links, wenn er als eine Combination eines rechten Pyritoëders und eines linken Tetraëders oder, was dem congruent ist, als Combination eines linken Pyritoëders mit einem rechten Tetraëder aufzufassen ist. Die Unterscheidung des Links und Rechts der optischen Wirkung

Digitized by Google

erfordert die Unterscheidung von Oben und Unten, und wird bekanntlich immer bezogen auf die Fortpflanzung des Lichtes von Unten nach Oben.

Es erhellt, dafs die angegebene krystallographische Unterscheidung ein etwas schiefer Ausdruck für die Sache ist, indem es nach diesem Ausdrucke scheint, als käme den links wirkenden Krystallen für sich ein Gegensatz zu, welcher den optisch rechts wirkenden Krystallen fehlte. Für die Bestimmung eines Krystalles wird die so eben dargestellte Unterscheidung vielleicht bequemer seyn, aber die früher angegebene scheint mehr sachgemäfs.

Nach der Auffassung Naumann's haben die Krystallformen, welche sich am chlorsauren Natron combinirt finden, als in Wahrheit tetartoëdrische, ursprünglich jede für sich schon eine gewendete Gestalt. Indefs nach den angeführten Definitionen der optisch rechten und optisch linken Krystalle möchte ich die Auffassung Naumann's beanstanden. Denken wir uns je zwei Viertelflächner, welche zwei verschiedenen Achtundvierzigflächnern angehören, mit einander combinirt, so werden unter den 16 resultirenden Combinationen einzelne einander gleich, andere symmetrisch einander gleich seyn, — jedenfalls aber werden die acht Combinationen, welche entstehen aus zwei links oder aus zwei rechts gestellten Viertelflächnern ganz andere Combinationskanten besitzen, als die acht Combinationen von je einem links gestellten mit einem rechts gestellten Viertelflächner. Denkt man nun, dafs die eine Form $\frac{1}{4}(a\,ma\,na)$, indem $m=n=1$ wird, in ein Tetraëder übergeht, — während die andere Form, indem für sie $m=2$ $n=\infty$ wird, sich in ein Pyritoëder verwandelt, so gehen die erwähnten acht ersten Combinationen, indem sie alle congruent werden, in die Combination eines optisch rechten Krystalls von chlorsaurem Natron über; die acht anderen Combinationen werden ebenfalls einander congruent und gehen in die Krystallgestalt des optisch linken Materials über. Nun werden zwar die beiden auf diesem Wege erhaltenen Grenzformen enantiomorphe, sie erhalten gleiche Combinations-

Digitized by Google

kanten durch die angegebenen Werthe der Coëfficienten *m* und *n*, aber sie erscheinen als die Gränzen von Combinationsformen, die ursprünglich ganz verschieden von einander sind in Rücksicht auf die Combinationskanten, d. h. ursprünglich nicht enantiomorph sind. Die vollkommene Gleichheit der Gröfse der optischen Wirkungen und anderer physikalischen Eigenschaften, die Gleichheit der chemischen Zusammensetzung und chemischen Reactionen, sowie der Auflöfslichkeit, welche sich bei den optisch entgegengesetzten Krystallen findet, endlich auch die Fähigkeit eines Krystalls, nach dem Auflösen beim Umkrystallisiren Krystalle beider Formen zu liefern — alle diese Verhältnisse scheinen mir gegen die erwähnte krystallographische Auffassung zu sprechen, nach welcher jene beiden Combinationsformen verschieden wären, und nur, indem sie Gränzwerthe sind, als entgegengesetzt gleich erscheinen sollen.

Meinen früheren Versuchen über das *chlorsaure Natron* füge ich noch folgende hinzu. Ich schmolz einige Krystalle von gleicher Wirkung in einer metallenen Röhre, welche durch eine Glasplatte mittelst einer Schraubenmutter an einem Ende verschlossen war, durch vorsichtiges Erwärmen. Die Wandung der Röhre war so stark, dafs die Abkühlung langsam genug erfolgte, um die flüssige Masse in den Polarisationsapparat zu bringen. Die Sauerstoffentwickelung des Salzes erschwerte zwar die Beobachtung sehr, doch glaube ich als gewifs erkannt zu haben, dafs hier ebenso wenig, als in einer wässrigen Lösung des Salzes eine Einwirkung auf das polarisirte Licht stattfand. Auch nach dem Erstarren konnte ich in der glasartigen Masse keine Circularpolarisation bemerken. Die Wirkung auf das polarisirte Licht wurde erst wieder gewonnen durch Krystallisiren des in Wasser aufgelösten geschmolzen gewesenen Salzes.

Ich löste ferner mehrere Krystalle, welche in gleichem Sinne auf das Licht wirkten, in Wasser auf, trennte von den aus dieser Lösung gebildeten Krystallen die rechten

Digitized by Google

und linken und bestimmte die Gewichte beider Mengen; so oft dieser Versuch wiederholt ward, stellten sich die Gewichtsmengen als ungleich heraus. Wurden in die concentrirte Lösung links drehender Krystalle einmal linke, ein andresmal rechte oder gleichzeitig rechte und linke gestellt, so wuchsen die Krystalle, und es war keine Beziehung ihrer Gewichtszunahmen zu den verschiedenen Umständen, unter denen sie wuchsen, zu erkennen.

Alle diese Erscheinungen stimmen mit den von Biot und Pasteur ausgesprochenen Ansichten wohl überein: dafs die Dissymmetrie — die Wendung — bei diesen Krystallen der Aggregation der Atome zu Krystallmolecu-len zuzuschreiben sey, den Atomen aber selbst fehle, — während bei anderen Substanzen jene Dissymmetrie eine Eigenschaft der Atome zu seyn scheint, die sich in dem flüssigen Zustande der Materie durch die optische Wirkung zu erkennen giebt, auch bei der Aggregation zu Krystallen sich noch wirksam zeigt, in anderen Fällen aber bei der Krystallbildung wieder aufhebt.

Bromsaures Natron.

Die schon früher in Betreff ihrer optischen Wirkung von mir untersuchten und beschriebenen Krystalle dieses Salzes sind (aus verschiedenen Lösungen dargestellt) Tetraëder mit fast gleich ausgebildeten Gegentetraëdern, untergeordneten Granatoëder- und Würfelflächen; — an anderen Krystallen war das Gegentetraëder in sehr kleinen Flächen oder gar nicht ausgebildet. Um von diesem Salze enantiomorphe Formen, d. h. Pyritoëderflächen, zu dem Tetraëder zu erhalten, brach ich mit einem Messer die Ecken an den tetraëdrischen Krystallen ab und legte dieselben in eine concentrirte Lösung desselben Salzes; die Krystalle wuchsen, die abgebrochenen Ecken stellten sich wieder durch glatte Flächen her, und an einigen Exemplaren bildeten sich sehr scharf und spiegelnd die Flächen des Pyritoëders aus. Solche Krystalle besitzen durch die schief gewendeten Flächen ein sehr eigenthümliches nettes An-

Digitized by Google

sehen. Wenn man das vorwaltende Tetraëder dieser Krystalle als ein rechts gestelltes nimmt, so sind die Pyritoëderflächen an einigen jener Krystalle einem rechts gestellten, an anderen einem linken Pyritoëder zugehörig; oder von der Stellung abgesehen: eine jede Ecke des Haupttetraëders ist zugespitzt entweder durch die drei Flächen einer rechts gewendeten Pyritoëderecke oder durch die einer linken solchen Ecke.

An einem Pyritoëder sind (vergl. diese Ann. Bd. 91, S. 483) diejenigen vier Ecken rechts gewendete zu nennen, an welchem in Rücksicht auf die Eckenaxen eine rechte Drehung bezeichnet wird durch einen Pfeil, der nach der Basis eines an dieser Ecke anliegenden Pentagons gerichtet ist. Hätte an den erwähnten Krystallen das Gegentetraëder gefehlt, so wäre die Gestalt derselben übereinstimmend gewesen mit der des chlorsauren Natrons, und es wäre zu erwarten gewesen, dafs Krystalle beider Salze von derselben krystallographischen Wendung auch auf das Licht in demselben Sinne wirken würden. Das Auftreten des Gegentetraëders machte diesen Vergleich unmöglich. Da übrigens die beiden Tetraëder an ein und demselben Krystalle immer sehr verschieden an Ausbildung sind, ja in anderen Exemplaren (aus einer andern Auflösung gewonnen) das Gegentetraëder ganz fehlte, so können die beiden Tetraëder, auch wenn sie combinirt sind, wohl nicht als gleichartig oder demselben Octaëder angehörig angesehen werden, obgleich ich nicht die beiden Tetraëderflächen mit Sicherheit in ihrer Oberflächenbeschaffenheit zu unterscheiden vermochte. Demnach ist das bromsaure Natron als ein zweites Beispiel einer tesseralen Enantiomorphie oder einer Combination einer geneigtflächigen und parallelflächigen Hemiëdrie zu bezeichnen.

Ich untersuchte das optische Verhalten der erwähnten Krystalle; dieselben waren etwa zwei Linien dick und liefsen durch eine Tetraëderfläche und die derselben parallele kleine Fläche des Gegentetraëders sehr gut die optischen Wirkungen beobachten. Ganz gegen meine Erwartung

Digitized by Google

fand ich Krystalle, welche als entgegengesetzt gewendete erschienen, optisch gleichwirkend. Man kann sich denken, dafs die vorwaltenden Tetraëder des einen Krystalls gleichartig sind mit den Flächen des untergeordneten Tetraëders an einem anderen Exemplare, oder dafs wirklich beim bromsauren Natron die die optischen Wirkungen bedingende Aggregation der Theile nicht consequent in der äufsern Form ausgesprochen sey. Ich komme hierauf im Folgenden zurück. Wäre die Oberflächenbeschaffenheit der beiden Tetraëder erkennbar verschieden, so würde über die Richtigkeit der ersteren Ansicht entschieden werden können. Während hier die Uebereinstimmung des optischen Gegensatzes in der Form (durch das Auftreten beider Tetraëder) versteckt, oder nicht consequent vorhanden ist, habe ich bei dem chlorsauren Natron jene Uebereinstimmung bei mehreren Hunderten von Krystallen, aus verschiedenen Lösungen bereitet, ohne eine einzige Ausnahme beobachtet. Die erwähnten, oft wiederholten Versuche mit Auflösungen von optisch gleichartigen Krystallen veranlafste mich jene Uebereinstimmung bei sehr vielen Krystallen zu prüfen. Bricht und schabt man die Ecken und Kanten eines würfelförmigen Krystalls von chlorsaurem Natron, an welchem hemiëdrische Flächen fehlen, mit einem Messer ab, so bilden sich beim Wachsen des Krystalls in einer concentrirten Lösung des Salzes stets diejenigen hemiëdrischen Flächen, welche der optischen Wirkung des Krystalls entsprechen.

Als ich einen Krystall des chlorsauren Salzes in eine concentrirte Lösung des bromsauern Salzes legte, wurden sofort die Oberflächen des Krystalles trübe, sie gewannen ein porcellanartiges Ansehen; nach einigen Tagen zeigten sich die Krystalle vollständig ausgehölt, das leichter lösliche chlorsaure Salz hatte sich aufgelöst, dem bromsauren Natron das Wasser entzogen, und die erhaltenen Krystallwände waren von dem letzteren Salze gebildet. Diese Wände bildeten alle Flächen der ursprünglichen Krystalle in glänzenden Oberflächen nach; aber während die Kry-

Digitized by Google

stalle des chlorsauren Natrons stets nur ein Tetraëder zeigten, waren an jenen Pseudomorphosen alle acht Würfelecken abgestumpft. Es liefs sich an jenen Wänden die optische Drehung nicht sicher bestimmen, weil die lamellare Polarisation zu störend auftrat; es konnte also nicht bestimmt werden, ob jene Wände des Bromates in gleichem Sinne wirkten, als die ursprünglichen Krystalle des Chlorates. Als ich Krystalle des bromsauren Natrons in eine concentrirte Lösung des Chlorates legte, überzog sich jeder Krystall mit Krystallen des zweiten Salzes; die optischen Wirkungen zeigten sich an solchen Exemplaren bald gleichartig in dem Kern und in der Kruste, bald entgegengesetzt. Hieraus scheint zu folgen, dafs die Krystallformen der beiden Salze nicht als gleich anzusehen seyen.

Natriumsulfantimoniat ($3NaS+SbS_5+18HO$).

Das Schlippe'sche Salz bildet leicht grofse, klare, etwas grünlich-gelb gefärbte Krystalle; die Substanz zersetzt sich nach einiger Zeit, die Krystalle werden dann undurchsichtig und braun. Dieselben sind Tetraëder, deren Ecken durch das Gegentetraëder abgestumpft sind; oft treten Granatoëder und Pentagondodecaëder auf. Diese Krystalle sind demnach in sich *gewendete*. Nimmt man das Haupttetraëder als ein rechtsgestelltes, so ist das Pentagondodecaëder an einigen Krystallen ein rechts gestelltes, an anderen ein links gestelltes. Die rechte obere Fläche des Haupttetraëders ($x+y+z=1$) und die links vorn vertical gelegene Granatoëderfläche ($x-y=1$) werden von der oberen vorderen Fläche des *linken* Pyritoëder ($x+\frac{1}{2}z=1$), wie aus den Gleichungen unmittelbar folgt, in parallelen Kanten geschnitten. Da jene Kanten in der That sich parallel zeigten, so geht daraus hervor, dafs die beobachteten Pentagondodecaëder Pyritoëder sind. Ebenso schneidet im entgegengesetzten Falle die vordere obere Fläche des *rechten* Pyritoëders ($\frac{1}{2}x+z=1$) dieselbe Tetraëderfläche ($x+y+z=1$) und die links oben schief gelegene Granatoëderfläche ($-x+z=1$) in parallelen Kanten. Ent-

Digitized by Google

stehen nicht die erwähnten Combinationskanten, so kann man die schiefe Wendung der Pyritoëderflächen doch leicht unterscheiden. Indefs habe ich auch aus der einen Lösung mehrere Krystalle erhalten, welche beide Pyritoëderflächen zeigten; die nach der einen Richtung gewendeten sind dann bedeutend kleiner, als die nach der entgegengesetzten Richtung gelegenen dem zweiten Pyritoëder zugehörigen Flächen. Aus diesem Grunde ist diesen Formen der Charakter des Pentagondodecaëders und nicht der eines holoëdrischen Tetrakishexaëders zuzuschreiben.

Diese Substanz dreht die Polarisationsebene des Lichtes in derselben Weise, wie das chlorsaure Natron das bromsaure Natron und das essigsaure Uranoxydnatron: die Drehung ist für jede Farbe proportional dem Wege, welchen das Licht im Krystall zurücklegt — nach allen Richtungen eines Krystalles bei gleichen Wegeslängen gleich — in einzelnen Krystallen wird die Polarisationsebene nach links gedreht, in anderen aus derselben Lösung gebildeten Krystallen nach rechts gedreht —, bei beiden Arten ist die Gröfse der Drehung für Strahlen von derselben Farbe gleich. Die Drehung beträgt nahezu 6° für 1 Linie Dicke bei den Strahlen, welche der *teinte de passage* complementar sind. Um Platten nach verschiedenen Richtungen und von verschiedenen Dicken zu schneiden, bearbeitete ich die Krystalle mit einer Feile und schliff und polirte sie mit ein wenig Feuchtigkeit auf weichem Leder; viele Krystalle konnten durch eine Tetraëderfläche und die kleine Fläche des Gegentetraëders unmittelbar beobachtet werden. Ich wendete zur Beobachtung eine 10- bis 25fache Vergröfserung an, und stellte das Polarisationsmikroskop so ein, dafs ich die obere Fläche deutlich sah; es ist nöthig hierbei das Object vor dem seitlich einfallenden Lichte zu schützen. Die *teinte de passage* tritt hier merklich getrübt auf, weil die natürliche Farbe der Krystalle, ein blasses Grünlichgelb, nahezu complementar jener Farbe ist. Mit Anwendung einer Doppelplatte von Bergkrystall kann man recht gut übereinstimmende Messungen erhalten, wenn der Kry-

Digitized by Google

stall ganz klar und das Polarisationsmikroskop auf die obere Trennungslinie der Doppelplatte eingestellt ist. Da ich nur bei Platten von 2 Linien Dicke die Drehung gemessen habe und meine Instrumente nicht sehr vollkommen sind, so kann ich nicht sehr genau die Gröfse der Drehung angeben, doch waren die Messungen hinreichend genau um die Richtigkeit der oben angeführten Gesetze darzuthun. Ich habe über hundert Krystalle dieser Substanz untersucht und gefunden, dafs diejenigen Krystalle, welche nur ein Pyritoëder zeigen, folgendem Gesetze unterworfen sind: *Rechts* drehen alle Krystalle, bei welchen ein rechts gestelltes Haupttetraëder mit einem rechten Pyritoëder combinirt ist (oder bei welchen beide Hemiëdrien als linke genommen werden können); — *links* drehen alle diejenigen Krystalle, bei welchen die eine jener beiden Hemiëdrien eine linke — die andere eine rechte ist. Bei den Krystallen, welche zwei entgegengesetzte Pyritoëder zeigen, fand eine Uebereinstimmung mit dem so eben Gesagten statt, wenn man nur die gröfser ausgebildeten Pyritoëderflächen beachtete; doch fand ich von dem Letzteren eine Ausnahme an einem schön ausgebildeten klaren Krystalle von etwa 3 Linien Breite und 2 Linien Dicke. Krystalle, welche beide Pyritoëder hatten, zeigten sich nie, wie man etwa vermuthen könnte, als Conglomerate von Massen entgegengesetzter optischer Wirkung. Sieht man also von dem Gegentetraëder und Gegenpyritoëder ab, so zeigt sich hier dieselbe Regel wie beim chlorsauren Natron; nur dafs das letztere Salz bei einer weit gröfseren Zahl von untersuchten Krystallen keine Ausnahme zeigte. In Betreff der angeführten Anomalien erinnere ich daran, dafs das ganz Entsprechende von Pasteur bei der Weinsteinsäure und deren Salzen gefunden worden ist. Zu den bei der Rechts-Weinsteinsäure charakteristischen rechts gelegenen Flächen treten an einzelnen Krystallexemplaren die entsprechenden Flächen auf der linken Seite auf, dann aber meist sehr klein. (Rammelsberg's Handbuch der krystallographischen Chemie S. 301.)

Digitized by Google

Manche, namentlich gröfsere im Innern unklare Krystalle zeigen lamellare Polarisation. Das Gesichtsfeld ist in diesem Falle nicht gleichmäfsig gefärbt und ändert sich, wenn der Krystall gedreht wird. Legt man einen Krystall in einen Nörremberg'schen Polarisationsapparat zwischen den unbelegten und belegten Spiegel, so verschwindet die Wirkung der Circularpolarisation, während die Wirkung der lamellaren verstärkt hervortritt.

Eine wässrige Lösung des Natriumsulfantimoniat — und ebenso das in seinem Krystallwasser geschmolzene Salz — zeigte sich unwirksam auf das polarisirte Licht, auch wenn für diese Versuche Krystalle gleicher Wirkung ausgesucht waren. Hiernach ist die optische Wirkung, wie bei den übrigen tesseralen Krystallen, in der Aggregation der Molecule zu suchen, und nicht in eine *hémiédrie non superposable* oder Wendung, welche den Atomen oder Körperelementen höherer Ordnung zuzuschreiben wäre.

Jodstibäthyl (Sb+3(C4+H5)+J).

Hr. Prof. Löwig hatte die Güte mir Krystalle dieser unter seiner Leitung vom Hrn. Dr. Merk in dem hiesigen Königlichen Universitäts-Laboratorium dargestellten Substanz zur optischen Untersuchung einzuhändigen. (Erdmann's Journal Bd. 66, S. 56.) Die Krystalle, aus einer ätherischen Lösung gebildet, waren wasserhell und so weich, dafs sie mit einem Messer sich leicht schneiden und auf Seide gerieben poliren liefsen; dieselben stellten regelmäfsige Octaëder mit abgestumpften Ecken dar und hatten 1 bis 2 Linien Dicke.

In einer verkorkten Glasröhre aufbewahrt, wurden die Krystalle auf der Oberfläche trübe; im Innern hatten sich weifse Streifen gebildet, die vom Mittelpunkte eines jeden Krystalls ausgehend, so viel ich zu erkennen vermochte, nach den Mittelpunkten von vier Octaëderflächen gerichtet waren, welche demselben Tetraëder zugehören. Zugleich hatte sich die Cohäsion der Substanz sehr auffallend ge-

Digitized by Google

ändert, die Krystalle waren merklich härter und sehr spröde geworden.

Diese Krystalle wirken sehr energisch auf das polarisirte Licht. Die Art der optischen Wirkung ist die schon früher von mir beschriebene, welche ich bei Krystallen des bromsauren Nickeloxyduls und des bromsauren Kobaltoxyduls beobachtete; da aber das Jodstibäthyl farblos ist, so sind die im polarisirten Lichte entstehenden Farben und deren Wechsel schöner als bei jenen gefärbten Krystallen.

Ist das Gesichtsfeld eines Polarisationsinstrumentes im Maximum der Helligkeit, so zeigt ein Krystall des Jodstibäthyls sternförmige Figuren in lebhaften mannichfaltigen Farben, am schönsten, wenn die Flächen, durch welche das Licht hindurchgeht, parallel den Würfelflächen des Krystalls geschnitten sind, wenn die Platte möglichst dick ist, und die Schwingungsebenen des Polarisationsapparates 45°, bilden mit den Hauptschnitten (nach Biot's Bezeichnung die Ebenen der Octaëderaxen) des Krystalls. Die Farbenfigur ähnelt der von gekühlten Gläsern oder von regelmäfsig ausgebildeten Analcimkrystallen hervorgebrachten Erscheinung. Die bei dem Bromat des Nickeloxyduls und des Kobaltoxyduls erscheinenden radialen Streifen zeigten sich auch hier und zwar zusammenfallend mit den erwähnten trüben Streifen, welche sich in der Folge bildeten.

Wenn bei der angegebenen Lage des Krystallblättchens im Polarisationsapparate der Zerleger um 90° gedreht, also das Gesichtsfeld verdunkelt wurde, so verschwand die farbige Figur; wurde aber hierauf der Krystall um 45° gedreht, so dafs die beiden Schwingungsebenen des Polarisationsapparates parallel den Hauptschnitten des Krystalles lagen, so erschien der Krystall hell im dunklen Gesichtsfelde. Ein Blättchen des Krystalles, parallel einer Octaëderfläche *b* geschnitten, zeigte wie die erwähnten bromsauren Salze, im verdunkelten Gesichtsfelde des Polarisationsapparates dreiseitige Felder, welche durch radiale Striche getrennt waren, und deren Lichtstärke mit der Drehung des Krystalls im Apparate wechselte; indem jede in einer be-

Digitized by Google

stimmten Lage verdunkelte Stelle beim Drehen sich erhellte und um 90° gedreht wieder sich verdunkelte, — entsprechend der optischen Wirkung von doppelt brechenden Medien. Für diese Versuche ist es zweckmäfsig eine 15 bis 25fache Vergröfserung anzuwenden.

Octaëdrischer Borax ($NaO+2BO_3+5HO$).

Dieses Salz bei einer Temperatur von etwa 60° C. gebildet, stellt regelmäfsige Octaëder mit abgestumpften Ecken dar und zeigt in seinem optischen Verhalten sich ganz ähnlich dem Jodstibäthyl, nur wirkt es nicht so intensiv; es entstanden in den 2 bis 3 Linien dicken Krystallen keine Farben, wie bei jener Substanz. Die Krystalle erleiden mit der Zeit eine Aenderung, sie werden auf der Oberfläche, zuerst an den Kanten, trüb.

Bromsaure Talkerde ($MgO+BrO_5+6HO$) und Bromsaures Zinkoxyd ($ZnO+BrO_5+6HO$).

Beide Salze haben dieselbe Form, wie der octaëdrische Borax; ich erhielt die Krystalle aus nur geringen Quantitäten Lösungen in einer Dicke von 3 Linien das erste, und von $1\frac{1}{2}$ Linien das zweite Salz. Beide Salze wurden durch bromsaures Kali und schwefelsaure Talkerde — oder bezüglich Zinkoxyd gewonnen und wirken optisch im Wesentlichen wie die isomorphen Nickel- und Kobaltsalze oder stimmen vielmehr mit dem Borax überein, dem sie an Farblosigkeit gleichen. Diese Krystalle sind luftbeständig und lassen sich leicht in verschiedenen Richtungen durch die Feile in Plättchen formen, welche auf einem seidenen Bande polirt sich zur optischen Beobachtung eignen.

Bei mehreren tesseralen Krystallen, dem Leucit, Boracit, Analcim, der Zinkblende — ferner den salpetersauren Salzen des Baryt, Strontian, Bleioxyd — den bromsauren Salzen des Natron, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, dem jodsauren Ammoniumoxyd — sowie bei octaëdrischem Borax und Jodstibäthyl — sind die optischen Wirkungen der Art, wie ich früher schon erwähnt

Digitized by Google

habe, als wären in die Axenebene dünne Krystallblättchen einer doppeltbrechenden Masse eingeschaltet; oder als wären solche Blättchen ziemlich ungeordnet in die Masse eingeschoben, so namentlich beim Diamant. Es kann hiermit nur die Art oder Symmetrie der Wirkung im Allgemeinen ausgedrückt werden. Bei den meisten jener Krystalle kann nicht wohl abgesehen werden, welche doppeltbrechende von der umgebenden Masse verschiedene krystallisirte Substanz wirksam seyn könnte.

Bei der Krystallbildung pflegt bekanntlich eine Substanz die nicht isomorphen Substanzen auszuscheiden. Sollten ferner bei dem Wachsen der Krystalle, deren einzelne Theile Compressionen auf einander ausüben (dadurch eine Ungleichheit der Dichtigkeit des Aethers in verschiedenen Richtungen und somit die Doppelbrechung und die Wirkung auf das polarisirte Licht bedingen), so ist es sehr auffallend, dafs jene Compressionen sich nicht merklich ändern durch das Zertheilen der Krystalle, wie es bei dem Glase der Fall ist. Worin nun auch der Grund jener Erscheinungen liegen mag: man mufs annehmen, dafs die ganze Masse jener Krystalle doppelbrechend sey, und dafs ein solcher Krystall ein Complex von einzelnen Polyëdern ist, deren optische Schwingungsebenen nicht parallel, sondern in einer gewissen Symmetrie zu den Axen des ganzen Krystalls gestellt sind.

VII. *Ueber ein Anaglyptoskop (Vorrichtung, vertiefte Formen erhaben zu sehen);* von *J. J. Oppel.*

(Aus d. Jahresbericht d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M., 1854 bis 55.)

Es ist eine bekannte Beobachtung, dafs es dem unbewaffneten Auge, namentlich in gröfserer Entfernung und bei längerem ruhigem Betrachten, gelingt, die vertiefte

Digitized by Google

Form eines Basreliefs *erhaben*, d. h. selbst als *Relief* zu erblicken, welches letztere sich dann von einem wirklichen Relief durch Nichts, als durch eine gewisse ätherische, gleichsam transparente Beleuchtung unterscheidet, die bekanntlich auch aus der Natur der Sache bereits hinlänglich erklärt worden ist. Bei Tage, überhaupt bei solcher Beleuchtung, die nicht gerade von *einem bestimmten Punkte* ausgeht, gelingt der Versuch (bei geeigneter Stellung des Auges) auch mit *sehr stark* vertieften Formen, selbst mit solchen, bei denen die zur Bildfläche perpendiculäre Dimension des Gegenstandes (z. B. eines Kopfes) *gar keine* Verkürzung erlitten hat und die sonach die *vollständige Hälfte* des runden, körperlichen Bildes umfassen, namentlich, wenn man die Vorsicht gebraucht, die ebene Fläche der *Umgebung* des vertieften Bildes mit mattschwarzer Farbe gänzlich zu bedecken: — man glaubt dann einen vollständigen, runden Gypskopf etc. vor sich zu sehen. Bei künstlichem Lichte dagegen sind nur *flach* vertiefte Formen anwendbar, weil nämlich sonst der in die Tiefe einer gröfseren Höhlung geworfene *Schlagschatten ihres Randes* die Wirkung stört.

In allen Fällen aber mufs sich das Auge (oder vielmehr die Phantasie) doch immer eine gewisse *Gewalt* anthun, um die Vertiefung als Erhöhung zu erblicken, und zwar, wie mir scheint, hauptsächlich deshalb, weil es sich zu dem Ende die *Beleuchtung* des Bildes als *von der entgegengesetzten Seite kommend* vorstellen mufs, was bei vielen Betrachtern zumal dann seine Schwierigkeit hat, wenn, wie meist der Fall ist, die *Lichtquelle selbst* (sey sie ein Fenster, oder eine Gasflamme etc.) zugleich *mit erblickt* wird.

Welche eigenthümliche, fast magische Wirkung dagegen eine für das Auge *verborgene* Lichtquelle in Bezug auf die Beleuchtung gesehener Objecte hervorzubringen vermag, sieht man z. B. an einem in der Kirche St. Sulpice zu Paris befindlichen einfachen Madonnenbilde aus weifsem Marmor, das, in einer Nische hinter dem Altare stehend und durch zwei für das Auge verborgene (hinter den vorspringenden Rändern der Nische versteckte) schmale Fenster-

Digitized by Google

öffnungen erhellt, in einer bei der düsteren Umgebung überraschenden Beleuchtung strahlt; — ein Kunststückchen, welches sich auch anderwärts (wenn ich nicht irre, z. B. in Belgien irgendwo) wiederholt findet. Ebenso erkennt man ja auch die Rillen der *Mondoberfläche* (z. B. die leicht sichtbare des Hyginus) nur *durch Vergleichung* mit den umgebenden Hügeln oder Bergen als Vertiefungen, während sie *an sich*, bei der Unsichtbarkeit der Lichtquelle, vollkommen ebenso leicht als Erhöhungen aufgefafst werden.

Um daher dem beregten Uebelstande abzuhelfen, habe ich mit Erfolge eine kleine (oben mit dem Namen *Anaglyptoskop* bezeichnete), sehr einfache Vorrichtung angewandt, welche den fraglichen Versuch merklich erleichtert. Man wähle dazu eine möglichst *flach* vertiefte Gypsform, z. B. einen Kopf oder ein Brustbild, und umgebe deren rechtwinklig zugeschnittene Kanten, wie Fig. 13, Taf. V oder im Querschnitte, Fig. 14 veranschaulichen mag, mit einem auf der ebenen Vorderfläche des Bildes rechtwinklig stehenden, etwa $\frac{3}{4}''$ breit hervorragenden *Rande* von beiderseits geschwärztem Bleche oder Kartenpapier, oder auch ganz dünner Pappe. Von den vier inneren (dem Bilde zugewandten) Flächen dieses hervorragenden Randes wird die *eine*, z. B. bei einem nach *Links* schauenden Kopfe die zur *Rechten* des Betrachters gelegene (in Fig. 13 mit Querschnitten schattirte), mit einem gleichbreiten Streifen eines ebenen *Spiegels* (von Metall oder ganz dünnem Glase) belegt, und hierauf an der entgegengesetzten Seite (in dem angenommenen Falle der *linken*) aufserhalb des erhabenen Randes in geringer Entfernung von demselben eine hellbrennende Kerze mit dünnem Dochte so aufgestellt, dafs, wenn sie angezündet wird, der *Schlagschatten* des linken Randes genau die ebene *Vorderseite des Bildes ausfüllt*, dagegen nicht mehr den zur Rechten befindlichen Spiegel trifft. Hat dann das Auge des Beobachters (in *nicht zu geringer* Entfernung von dem Bilde) die geeignete Stelle eingenommen, — *so* nämlich, dafs es, das Bild gerade von vorn erblickend, möglichst genau *auf die Kante* der erha-

Digitized by Google

benen Ränder sieht, — und man zündet *nun* die Kerze an, so wird die vertiefte Gypsform durch den für das Auge nicht bemerklichen Spiegelstreifen in der That nur von der *rechten* Seite beleuchtet, obgleich der Betrachtende das *Licht zur Linken* erblickt; es wird sonach der Phantasie nicht zugemuthet, sich das Letztere an einen andern Ort zu denken, und die Schattirung erscheint gerade so, wie sie sich für die gegebene Beleuchtung bei einem *erhabenen* Bilde zeigen müfste, was nach meinen Versuchen das Gelingen der fraglichen Täuschung wesentlich erleichtert.

Setzt man überdiefs das Ganze (sammt der Kerze) in den Hintergrund eines ziemlich tiefen, nur nach vornhin offenen, geschwärzten Kastens, so werden die erhöhten Ränder um so weniger von der Seite her bemerklich, und man hat aufserdem Gelegenheit, noch einen Mangel der Vorrichtung zu beseitigen. Der Letztere besteht nämlich darin, dafs die Beleuchtung, obgleich (der *Richtung* nach) der Stellung des Lichtes entsprechend, doch wegen des *Umweges*, den sie zu machen hat, und zugleich wegen der bei jeder Spiegelung unvermeidlichen Lichtabsorption, in einem nicht unmerklichen Grade *schwächer* erscheint als bei der geringen Entfernung der Lichtquelle ein *wirklich* erhabenes Bild sie zeigen würde. Man kann daher in jenem geschwärzten Kasten auch noch *hinter der Lichtflamme* (zur Linken) einen ähnlichen, von vornher nicht bemerklichen Spiegelstreifen anbringen, der, als Beleuchtungsspiegel dienend, die Helligkeit vergröfsert. Im Ganzen aber schien, nach meinen Versuchen, gerade eine geringe *Minderung* der Beleuchtungsstärke, wie sie durch jene Spiegelung bewirkt wird, für ein zartes, abgerundetes Hervortreten des Reliefs sogar geeigneter, als ein zu grelles Licht. Auch wird die Wirkung noch erhöht, wenn man den ebenen *Grund* des Bildes durch Auftragen eines matten, dunkeln *Farbentons* für das Auge einigermafsen zurücktreten läfst.

Digitized by Google

VIII. *Ueber das Dreifach-Jodwismuth; von R. Schneider.*

Das Dreifach-Jodwismuth wird bekanntlich, nach Rammelsberg, auf nassem Wege dargestellt durch Zusatz von Jodkalium zu einer vermittelst Essigsäure klar erhaltenen Lösung eines Wismuthsalzes. Die Verbindung stellt, auf diese Weise erhalten, ein braunes krystallinisches Pulver dar, das beim Behandeln mit Wasser eine theilweise Zersetzung erfährt.

Auf trockenem Wege ist die Darstellung des Jodwismuths noch nicht gelungen und es haben sich damit einige charakteristische Eigenschaften dieser Verbindung bisher der Beobachtung entzogen. Nach Berthemot [1]) schmilzt ein Gemenge aus gleichen Theilen Jod und Wismuth (d. h. etwa 1 Aequivalent Wismuth auf fast 2 Aequivalente Jod) beim Erwärmen zusammen und giebt einen Sublimat von metallglänzenden Blättchen, die mit Wasser gekocht, einen braunen Rückstand von basischem Jodwismuth hinterlassen. Wahrscheinlich ist der von Berthemot beobachtete Sublimat Dreifach-Jodwismuth gewesen, doch läfst sich diefs nicht mit Bestimmtheit behaupten, da keine analytischen Beläge dafür beigebracht worden sind. — Rammelsberg [2]) hat angegeben, dafs ein Gemenge aus 1 Aequivalent Wismuth und 3 Aequivalenten Jod beim Erwärmen viel Jod verliert und eine graue, spröde Masse hinterläfst.

Die Darstellung des Dreifach-Jodwismuths auf trockenem Wege gelingt, wie ich gefunden habe, leicht und sicher durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aequivalent (32 Theilen) Dreifach-Schwefelwismuth mit 3 Aequivalenten (47,5 Theilen) Jod in einem geräumigen, lose bedeckten Glaskolben. Die Masse schmilzt beim Erwärmen

1) Journ. de Pharm. Bd. 14, S. 616.
2) Diese Annalen, Bd. 48, S. 166.

Digitized by Google

ziemlich leicht unter Verlust von etwas Jod; bei gesteigerter Temperatur geräth dieselbe ins Sieden unter Ausstofsung rothbrauner Dämpfe, die sich in den oberen kälteren Theilen des Kolbens zu glänzenden Krystallblättern von Jodwismuth verdichten. — Es scheint hier eine einfache Verdrängung des Schwefels durch das Jod stattzufinden. Setzt man das Gemisch von Schwefelwismuth und Jod bei Luftabschlufs (unter Kohlensäure) einer langsam gesteigerten Temperatur aus, so kann man bemerken, dafs der Schwefel sich vor dem Jodwismuth sublimirt; wird dagegen schnell erhitzt und ist atmosphärische Luft im Kolben vorhanden, so geht der Schwefel zum gröfsten Theil in schweflige Säure über; ein kleiner Theil scheint durch das zu Anfang des Erhitzens frei auftretende Jod in Jodschwefel übergeführt zu werden.

Am Boden des Kolbens bleibt nach beendigter Sublimation gewöhnlich eine geringe Menge einer grauen, spröden, im Bruche krystallinisch-strahligen Masse zurück, die neben viel Schwefelwismuth wenig Jod enthält. Es rührt diefs davon her, dafs zu Anfang des Erhitzens ein kleiner Theil vom Jod sich als solches verflüchtigt, wofür natürlich vom Wismuth eine entsprechende Schwefelmenge zurückgehalten wird

Um den erhaltenen Sublimat von etwa anhaftendem Jod vollständig zu befreien, braucht man denselben nur kurze Zeit im Wasserbade zu erwärmen. Er stellt dann, wie die folgende Analyse ausweist, reines Jodwismuth dar, genau nach der Formel BiJ_3 zusammengesetzt.

Behufs der Analyse wurde die Substanz einige Zeit mit gelbem Schwefelammonium, unter Zusatz von etwas reinem Aetznatron, digerirt, wobei mit Leichtigkeit eine vollständige Zersetzung stattfand. Das dabei abgeschiedene Schwefelwismuth wurde nach dem Auswaschen auf gewöhnliche Weise in Wismuthoxyd verwandelt. Aus dem Jodammonium-haltigen Filtrat wurde nach Beseitigung des Schwefels das Jod als Jodsilber gefällt.

Aus 1,030 Grm. Substanz (und zwar sorgfältig ausge-

Digitized by Google

lesenen gröfseren Krystallblättern) wurde auf diese Weise erhalten:

0,410 Grm. BiO_3 = 35,68 Proc. Wismuth und
1,234 Grm. AgJ = 64,56 » Jod.

Die Formel BiJ_3 verlangt folgende Zahlen:

			Gefunden.
Bi = 208	35,35 Proc.	Wismuth	35,68 Proc.
3J = 380,4	64,65 »	Jod	64,56 »
588,4.	100,00.		100,24.

Das auf trockenem Wege erhaltene Jodwismuth ist eine Substanz von ausgezeichneter Schönheit. Es stellt ziemlich grofse (bis zu einem Centimeter im Durchmesser), dünne, schwarzgraue (mit einem Stich ins Braune), sehr lebhaft glänzende Krystallblätter dar, als deren Form (besonders deutlich an kleineren unverletzten Exemplaren unter dem Mikroscop) eine regelmäfsige sechsseitige Tafel erkannt wird. — Bei freiem Luftzutritt erhitzt, verflüchtigt es sich gröfstentheils in braunen Dämpfen und hinterläfst dabei wenig basisches Jodwismuth von rothbrauner Farbe. Von kaltem Wasser wird es nicht bemerkbar verändert; damit gekocht, verwandelt es sich in basisches Jodwismuth, während sich das Wasser gelb färbt und saure Reaction annimmt. Die wäfsrigen Lösungen ätzender Alkalien wirken schon in der Kälte, noch schneller beim Erwärmen zersetzend darauf ein, unter Abscheidung von Wismuthoxyd und jodsaurem Wismuthoxyd. Aehnlich, nur langsamer, ist die Wirkung kohlensaurer Alkalien. Schwefelalkalimetalle zersetzen die Verbindung gleichfalls schnell und leicht unter Ausscheidung von Schwefelwismuth, das die krystallinische Beschaffenheit der ursprünglichen Substanz beibehält. Chlorwasserstoffsäure löst das Jodwismuth vollständig mit brauner Farbe und ohne bemerkbare Zersetzung; Salpetersäure dagegen wirkt, unter Ausscheidung von Jod kräftig zersetzend darauf ein.

Digitized by Google

IX. *Ueber den Ozongehalt der bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft sich bildenden Säuren; von C. F. Schönbein.*

Gewöhnlich wird angenommen, dafs die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter Luft entstehende saure Flüssigkeit nichts anderes als ein Gemeng von phosphorichter Säure und Phosphorsäure sey. Nach meinen Erfahrungen finden sich jedoch aufser kleinen Spuren von Salpetersäure noch leicht nachweisbare Mengen ozonisirten Sauerstoffes darin, wie aus nachstehenden Angaben zur Genüge erhellen wird.

Läfst man bei gewöhnlicher Temperatur ein zur Hälfte mit Wasser bedecktes Stück Phosphors in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Ballon etwa zwölf Stunden lang liegen, so wird bekanntlich diese Luft so stark ozonisirt seyn, dafs sie feuchtes jodkaliumstärkehaltiges Papier augenblicklich auf das Tiefste bläut. Wie diese Luft, vermag aber auch die vom Phosphor abgegossene saure Flüssigkeit selbst den sehr stark verdünnten und mit etwas Jodkalium versetzten Stärkekleister sofort eben so stark blau zu färben, als diefs Chlorwasser u. s. w. thun würde, während eine Lösung der reinen phosphorichten Säure oder Phosphorsäure oder eines Gemenges von beiden eine solche Reaction natürlich nicht verursacht, falls das angewendete Jodkalium völlig frei von Jodat ist. Hieraus erhellt, dafs in der sogenannten phosphatischen Säure Etwas vorhanden ist, was Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden, also zu oxydiren vermag. Diese Säure verliert jedoch ihr oxydirendes Vermögen unter sehr verschiedenen Umständen, von welchen die wesentlichsten folgende sind:

1. Von selbst. Ueberläfst man frisch bereitete phosphatische Säure, welche den jodkaliumhaltigen Stärkekleister

Digitized by Google

augenblicklich auf das Tiefste bläut, einige Zeit sich selbst, so veranlafst sie diese Reaction nicht mehr. Schon nach wenigen Tagen färbt sie besagten Kleister nur noch sehr schwach.

2. Unter dem Einflufs der Wärme. Läfst man die Säure etwa eine halbe Stunde aufsieden, so ist ihr Bläuungsvermögen verschwunden.

3. Unter dem Einflusse des Lichtes. Von zwei Portionen der gleichen Säure, deren eine dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, die andere unter sonst gleichen Umständen in der Dunkelheit gehalten wird, verliert die erstere ihr oxydirendes Vermögen merklich früher als die andere. Eine tiefbläuende Säure hatte diese Wirksamkeit nach einer dreistündigen Insolation gänzlich eingebüfst.

4. Platinmohr. Schüttelt man dieses Metallpulver nur einige Sekunden lang mit der frischen phosphatischen Säure, so vermag sie das jodkaliumhaltige Stärkewasser nicht im Mindesten mehr zu bläuen.

5. Kupfer-, Eisen-, Zinn-, Zinkfeile, schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff und eine Anzahl Schwefelmetalle, z. B. Schwefelblei, vernichten rasch das oxydirende Vermögen der Säure.

Es fragt sich, in was die Ursache des oxydirenden Vermögens der frischen phosphatischen Säure zu suchen, und wie der Verlust desselben zu erklären sey, welchen sie unter den vorhin erwähnten Umständen erleidet. Was den ersten Punkt betrifft, so will ich sogleich bemerken, dafs verdünnte Lösungen von blofser phosphorichter Säure, oder eines Gemisches von PO_3 und PO_5, oder von phosphatischer Säure selbst, die durch irgend eines der erwähnten Mittel ihres oxydirenden Vermögens beraubt worden, wenn sie nur kurze Zeit mit ozonisirter Luft geschüttelt werden, durchaus alle die Eigenschaften erlangen, die der frisch bereiteten phosphatischen Säure zukommen. Ferner mufs erwähnt werden, dafs der phosphatischen Säure, die ihr Bläuungsvermögen irgend wie verloren, durch Zusatz kleiner Mengen reiner Salpetersäure, dasselbe nicht wieder

Digitized by Google

gegeben wird. (Verdünnte Salpetersäure frei von jeder Spur der Untersalpetersäure bläut den jodkaliumhaltigen Stärkekleister nicht im Mindesten, falls das Jodid kein Jodat enthält.) Hieraus allein schon erhellt, dafs die kleine in der phosphatischen Säure enthaltene Menge von Salpetersäure nicht das Agen seyn kann, welches die oben erwähnte oxydirende Wirkung hervorbringt. Ueberdiefs zeigen meine Versuche, dafs die gegen den jodkaliumhaltigen Stärkekleister wirkungslos gewordene phosphatische Säure immer noch Spuren von Salpetersäure enthält.

Alle diese Umstände zusammen genommen lassen wohl kaum daran zweifeln, dafs das Vermögen der frischbereiteten phosphatischen Säure, den jodkaliumhaltigen Stärkekleister zu bläuen, d. h. Jod aus dem Jodkalium abzutrennen, in ihr gelöstem ozonisirtem Sauerstoff beizumessen ist. Der Umstand, dafs dieser active Sauerstoff als solcher einige Zeit neben phosphorichter Säure zu existiren vermag, ist allerdings auffallend genug; indessen wissen wir, dafs derselbe auch lange neben andern leicht oxydirbaren Materien, z. B. neben Terpentinöl oder Aether, als solcher bestehen kann.

Das die phosphatische Säure von selbst nach und nach ihr anfängliches oxydirendes Vermögen einbüfst, rührt ohne Zweifel davon her, dafs der ozonisirte Sauerstoff allmählig die mit ihr vergesellschaftete phosphorichte Säure oxydirt, rascher unter dem Einflusse der Wärme oder des Lichtes als in der Kälte und Dunkelheit, in ähnlicher Weise wie der im ozonisirten Terpentinöl vorhandene active Sauerstoff oxydirende Wirkungen in dieser Flüssigkeit hervorbringt.

Der Platinmohr wirkt wie Licht oder Wärme, nur energischer, d. h. bestimmt den in der phosphatischen Säure vorhandenen activen Sauerstoff rasch sich auf die phosphorichte Säure zu werfen [1]).

1) Berührungs-Wirkungen des Platinmohres von ähnlicher Art giebt es mehrere, und ich werde das Nähere darüber demnächst veröffentlichen.

Digitized by Google

Die unter 5 aufgezählten Materien entziehen der phosphatischen Säure den in ihr enthaltenen ozonisirten Sauerstoff, um sich selbst zu oxydiren.

X. *Ueber den Einfluſs der Temperatur auf die Kraft der Magnete; von Hrn. L. Dufour,*

Professor der Physik in Lausanne.

(Aus einem Briefe an Hrn. De la Rive, *Bibl. univ.* 1856, *Févr.*; vom Hrn. Verfasser mitgetheilt,)

Bei Beschäftigung mit dem Einfluſs der Temperatur auf die Kraft eines Magnets bin ich veranlaſst worden, zu untersuchen, welchen Einfluſs eine Temperatur-Erniedrigung habe. Wenn man einen Stab bei 20° C. magnetisirt und darauf bis 100° C. erhitzt, so verliert er einen gewissen Antheil seines Magnetismus; allein wenn er sich abkühlt und auf 20° zurückkommt, kommt ein Theil seiner Kraft wieder zum Vorschein. So z. B. war die Magnetkraft eines Stabes, die 1000 bei 20° betrug, nur 633 bei 95°, und bei Erkaltung stieg sie wieder auf 702. Nachdem ich diese, schon von Kupffer angegebene Thatsache oftmals bestätigt hatte, versuchte ich die Temperatur *bis unter den ursprünglichen Magnetisirungspunkt* zu erniedrigen. Ich muſs gestehen, daſs ich, bei Anstellung dieses Versuches, eine Verstärkung der Magnetkraft oder wenigstens ein Gleichbleiben derselben zu finden erwartete.

Ich will nicht in das Detail der Operationen eingehen; ich verspare sie bis zu der Abhandlung, die ich nächstens über die Gesammtheit der Veränderungen des Magnetismus in Bezug auf die Temperatur der Magnete zu veröffentlichen gedenke. Es mag genügen, zu sagen, daſs ich mit cylindrischen Stahlstäben von 20 Centimeter Länge und 212 Grm. Gewicht experimentirte. Die Magnetkraft bestimmte ich mittels eines magnetischen Pendels, bestehend

Digitized by Google

aus einer horizontalen cylindrischen Magnetnadel von 23 Grm., aufgehängt an einem Seidenfaden von 1 Meter Länge. Die zum Versuch angewandten Magnete befanden sich in einem kupfernen Kasten, unter dem magnetischen Pendel; mittels Kältemischungen liefs ich darin die Temperatur sich verändern. Die Dauer der Oscillationen der horizontalen Nadel unter dem Einflufs der Erde allein oder dem der Erde und des Magnets erlaubte mittels einer sehr einfachen Formel das Verhältnifs zwischen der magnetischen Intensität des Magnets und der der Erde zu berechnen. Bei allen diesen Berechnungen nahm ich die auf meine Nadel von 23 Grm. wirkende Kraft der Erde zu Lausanne als *Einheit* an.

I. Der Stab *A* wurde bei der Temperatur 53 bis 59° C. magnetisirt, in einem kleinen Kupfergefäfs voll zweckmäfsig erhitzten Wassers. Das Magnetisiren geschah durch den Procefs der getrennten Berührung, indem ich das Gefäfs auf die Pole eines kräftigen Elektromagnets setzte. Darauf wurde der Stab unter das magnetische Pendel gebracht, in Wasser von 55°. Darin bestimmte man, während gleichzeitiger Erkaltung, und fand seine Magnetkraft:

Temperatur;	55°	30°	13°	5°
Intensität:	6,39	6,12	5,06	5,85.

Diefs erste Resultat stiefs meine anfängliche Meinung über den Einflufs der Temperatur-Erniedrigung unterhalb der Magnetisirung vollkommen um, und, — so stark waren meine vorgefafsten Ideen — ich glaubte, der Stab wäre über seinen Sättigungspunkt hinaus magnetisirt gewesen, und die beobachtete Intensitäts-Abnahme wäre nichts als die blofse, einfache Rückkehr des Magnets zu seinem überschrittenen Sättigungspuukt.

II. Der Stab *B* wurde denselben Operationen wie der erste unterworfen, doch mit dem Unterschiede, dafs man ihm eine viel geringere, vom Sättigungspunkt entfernte Kraft mittheilte. Man magnetisirte bei 60° und liefs erkalten:

Temperatur:	60°	42°	23°	3°
Intensität:	1,71	1,63	1,53	1,35.

Es erscheint also dieselbe Thatsache, auch wenn kein

Digitized by Google

Uebersättigungspunkt da ist. Ich begann nun das Irrige meiner Hypothese zu vermuthen, und andere Versuche bestätigten bald diese unerwarteten Folgen der Temperatur-Erniedrigung.

III. Der Stab *C* wurde noch schwächer magnetisirt als der vorherige, allein bei derselben Temperatur. Er gab:

Temperatur:	60°	30°	23°	2°
Intensität:	0,66	0,63	0,58	0,53.

Um mich endlich zu überzeugen, dafs die Veränderung der Magnetkraft alleinig von den Temperatur-Veränderungen abhinge, hielt ich den Stab 30 Minuten lang constant in der Temperatur 23° und während dieser Zeit gaben fünf Intensitätsbestimmungen: 0,58; 0,58; 0,61: 0,58; 0,58. Darauf erkaltete ich ihn während 5 Minuten rasch auf 2°, und nun gaben drei Bestimmungen:

0,53; 0,53; 0,53.

IV. Die vorstehenden Operationen wurden mit möglichster Sorgfalt an einem Stabe *D* wiederholt, der *anderthalb Stunden* lang in einer constanten Temperatur gehalten, und darauf rasch erkaltet wurde. Die Magnetisirung geschah bei 54° bis 58°.

Zeit.	Temperatur.	Intensität.
2h 40′	55° bis 58°	1,228
	55	1,228
	54	1,229
3 5	53	1,227
3 35	53	1,227
4 5	53	1,228
4 15	28	1,219
	15	1,213
4 35	0	1,208 1,208.

Man sieht hier einleuchtend, wie die Intensität sich bei gleichbleibender Temperatur constant erhält, und wie sie sogleich bei Erkaltung abnimmt.

V. Endlich operirte ich mit einem Stab, der bei einer wenig erhöhten Temperatur magnetisirt und lange Zeit in

Digitized by Google

derselben erhalten worden war. Der Stab *E* wurde am 18. November bei 6° bis 8° magnetisirt. Am 18. December, 30 Tage hernach, wurde er in Wasser von 2° unter das magnetische Pendel gebracht, und gab:

		Mittel.
2°	5,100	5,110
2	5,120	

Am 20. December bei 0°,5 Temperatur des Wassers, fand man:

0°,5	5,080
0 ,5	5,080.

Am 26. December bei 2° des Wassers:

		Mittel.
2°	5, 08	5,100
2	5,120	

Am 30. December 1^h 40′ bei 4°:

4°	5,080.

Nun senkte man die Temperatur des Stabes rasch mittels einer Kältemischung und fand nach 10 Minuten in vier Bestimmungen:

Temperatur.	Intensität.
— 22° bis — 25°	4,900
	4,900
	4,900
	4,900.

Sie sehen, mein Herr, dafs die Thatsache der Abnahme der Magnetkraft mit der Temperatur nicht mehr in Zweifel gezogen werden kann. Es folgt daraus, dafs der magnetische Zustand eines Stabes und seine Temperatur innig mit einander verknüpft sind, und, von der Magnetisirung aus, eine Erkaltung so gut wie eine Erwärmung die Magnetkraft schwächt. Man kann also gegenwärtig ein allgemeineres Gesetz als bisher über diese Gattung von Erscheinungen aufstellen und sagen: *Bei welcher Temperatur ein Stahlstab auch magnetisirt seyn möge: seine Magnetkraft wird durch jede Temperatur-Veränderung geschwächt.*

Die magnetische Intensität hängt also in sehr inniger

Digitized by Google

Weise von dem Molecularzustand des magnetischen Körpers ab, und jede Veränderung in diesem Molecularzustand, jedes Aus- oder Zueinanderbringen der Molecüle zieht einen Verlust der Magnetkraft nach sich. Der Magnetismus ist, — wie Sie es so häufig in Ihrem trefflichen Werke wiederholen, — innig an die Molecularzustände des Körpers gebunden.

Es ist bemerkenswerth, dafs die Menge des Magnetismus, welche ein Stahlstab aufnehmen kann, von der Magnetisirungstemperatur abhängt. Je niedriger diese Temperatur, desto gröfser die Menge des Magnetismus; allein mag der Stahl bei irgend einer Temperatur eine gewisse Magnetkraft erlangt haben, so verliert er einen Theil derselben, so wie der Molecularzustand, der dieser Temperatur angehört, verändert wird. Die Erkaltung bewirkt eine Verringerung der Kraft, sobald der Körper sich beim Erkalten von der Magnetisirungstemperatur entfernt. Wenn dagegen der zuvor erwärmte Magnet sich beim nachherigen Erkalten dem Zustand, bei welchem die Magnetisirung geschah, nähert, so ist diese Erkaltung mit einer Verstärkung der Kraft begleitet.

Diese Veränderungen verdienen unter vielen Umständen in Betracht gezogen zu werden, und ich behalte mir vor, später die daraus zu ziehenden Folgerungen zu entwickeln. Wenn man z. B. die Magnetkraft der Erde unter hohen Breiten bestimmen will und bei einer sehr niedrigen Temperatur beobachtet, wie das oft gelehrten Seefahrern, die sich mit dem Erdmagnetismus beschäftigen, ereignet, so mufs man eine Berichtigung anbringen und den Unterschied zwischen den Temperaturen, bei denen man beobachtete, in Betracht ziehen.

Die von der Temperatur des Stahls, der Magnetisirungstemperatur, der Härtung u. s. w. abhängigen Veränderungen der Magnetkraft sind schon seit langer Zeit ein Gegenstand der Untersuchung für mich, und ich hoffe bald in einer ausführlichen Arbeit die verschiedenen bisher erlangten Resultate veröffentlichen zu können.

Digitized by Google

XI. *Ueber die Verbindungen des Tantals mit Fluor; von Heinr. Rose.*

Das Hydrat der Tantalsäure, sowohl das, welches aus dem Chloride durch Zersetzung vermittelst Wassers erhalten worden, als auch das, welches aus den Tantaliten durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali bereitet, und durch Behandlung mit Ammoniak von aller Schwefelsäure befreit worden ist, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit in wäfsriger Fluorwasserstoffsäure auf, was auch schon Berzelius bemerkt hat. Wird die Auflösung erhitzt und gekocht, so scheidet sich daraus keine Tantalsäure aus. Dampft man sie bei sehr gelinder Temperatur ein, so verflüchtigt sich eine beträchtliche Menge von flüchtigem Tantalfluorid, und ich habe einen grofsen Verlust von Tantalsäure erhalten, als ich eine bedeutende Menge vom Hydrat derselben in sehr verdünnter Fluorwasserstoffsäure gelöst der Concentrirung in einer Platinschale bei der gelindesten Hitze aussetzte. Dampft man die Lösung im Wasserbade bis zur Trocknifs, so löst sich der Rückstand nicht klar im Wasser, wohl aber vollkommen in Fluorwasserstoffsäure, selbst in verdünnter auf. Ich habe versucht, durch wiederholtes Auflösen in Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen bis zur Trocknifs im Wasserbade die Tantalsäure gänzlich zu verflüchtigen, indessen ohne Erfolg. Selbst durch eine vielfältige Wiederholung dieses Versuchs wäre es nicht möglich gewesen, um auf diese Weise eine auch nur kleine Menge von Tantalsäure gänzlich zu verflüchtigen. Das meiste Tantalfluorid entweicht als weifser Rauch, wenn man den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand stark erhitzt und anfängt zu glühen. Das aber, was sich dann nicht verflüchtigt, löst sich nicht mehr in Fluorwasserstoffsäure auf. 0,100 Grm. eines lufttrocknen Tantalsäurehydrats, welches Wasser, hygroskopische Feuchtigkeit und 0,080 Grm. trockner Säure enthielt, gaben, in

Digitized by Google

Fluorwasserstoffsäure gelöst, nach dem Abdampfen und Glühen des trocknen Rückstands 0,058 Grm. Diese mit Schwefelsäure übergossen, wogen, nachdem letztere wieder verflüchtigt, und der Rückstand in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht worden war, 0,055 Grm. Von der Tantalsäure im Hydrate waren also durch die einmalige Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure 31,25 Proc. als Tantalfluorid verflüchtigt worden.

Eine andere Menge von lufttrocknem Tantalsäurehydrat, welches aus 78,15 Proc. Tantalsäure, 5,85 Proc. Hydratwasser und 16,00 Proc. hygroscopischem Wasser bestand, wurde in Fluorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade abgedampft, der Rückstand wiederum in Fluorwasserstoffsäure gelöst und diese Operation mehrmals wiederholt. Endlich wurde der im Wasserbade erhaltene Rückstand mit Schwefelsäure übergossen, diese Säure davon abgedampft, und die Tantalsäure in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht. Bei diesem Versuche, in welchem also der im Wasserbade eingetrocknete Rückstand nicht für sich geglüht wurde, wurden von 0,200 Grm. des angewandten lufttrocknen Hydrats 0,125 Grm. Tantalsäure erhalten, also 80,13 Proc. von der im Hydrat enthaltenen trocknen Säure. Der Verlust durch die Verflüchtigung von Tantalfluorid betrug daher in diesem Falle nur 19,87 Proc.

Wird Tantalsäurehydrat in Fluorwasserstoffsäure gelöst und zu der Lösung Schwefelsäure hinzugefügt, so findet keine Ausscheidung von Tantalsäure statt, was bemerkenswerth ist. Auch beim Abdampfen bleibt die Flüssigkeit noch klar, und erst dann, wenn sie zu einem kleinen Volumen gebracht worden ist, wird sie durch Ausscheidung von Tantalsäure etwas trübe. Beim ferneren Abdampfen, wenn dadurch die Schwefelsäure concentrirt worden ist, löst sich durchs Erwärmen die ausgeschiedene Tantalsäure wieder auf.

Durch Schwefelsäure wird in der Lösung das Tantalfluorid in Tantalsäure verwandelt, doch nicht ganz so voll-

Digitized by Google

ständig, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs ohne Verlust an Tantal abdampfen kann. Es ist dieser indessen sehr gering. — 1,360 Grm. von einem Tantalsäurehydrat, die 1,265 Grm. wasserfreier Tantalsäure enthielten, in Fluorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit vielem Wasser verdünnt, darauf mit Schwefelsäure versetzt, und bis zur Trocknifs abgedampft, gaben einen Rückstand, der nach dem Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak 1,250 Grm. wog. Es hatte also hier ein Verlust an Tantalsäure von nur 1,18 Proc. stattgefunden.

Die beste Methode, um die Tantalsäure ihrer Menge nach zu bestimmen, wenn sie als Fluorid in einer Lösung enthalten ist, ist sie vermittelst Ammoniaks niederzuschlagen. Sie fällt dann als ein voluminöser Niederschlag. Kocht man, wenn man einen Ueberschufs von Ammoniak hinzugefügt hat, das Ganze, so löst sich, wenn dieser sich verflüchtigt hat, die gefällte Tantalsäure wieder auf. Dampft man bis zur Trocknifs und glüht den Rückstand, so verflüchtigt wegen des entstandenen Fluorammoniums sich der gröfste Theil desselben.

Geglühte Tantalsäure mit Fluorwasserstoffsäure übergossen löst sich gar nicht in derselben auf. Dampft man die Säure von der Tantalsäure ab, und glüht den Rückstand, so erhält man dieselbe ohne allen Gewichtsverlust wieder. Auch wenn man die geglühte Tantalsäure mit Fluorwasserstoffsäure übergiefst, dann Schwefelsäure hinzugefügt, alles bis zur Trocknifs abdampft, und den trocknen Rückstand in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak glüht, so hat man keinen Verlust von Tantalsäure.

Die geglühte Tantalsäure kann indessen durchs Glühen mit Fluorammonium gänzlich verflüchtigt werden.

Die Lösung einer bedeutenden Menge von Tantalsäurehydrat in Fluorwasserstoffsäure wurde in einer Platinschale bei möglichst niedriger Temperatur abgedampft. Es entwickelten sich dabei beständig saure Dämpfe, und selbst als die Flüssigkeit ein geringes Volumen erlangt hatte, zeigte sich noch keine Ausscheidung von Krystallen, auch

Digitized by Google

nicht beim gänzlichen Erkalten. Nur erst als das Abdampfen fast bis zur Trocknifs fortgesetzt worden war, bildete sich ein Haufwerk von Krystallen, deren Menge jedoch äufserst gering gegen die der angewandten Tantalsäure war. Die Mutterlauge bestand nach dem vollständigen Erkalten nur aus wenigen Tropfen. Nach dem Abtröpfeln derselben wurden die Krystalle zwischen erneutem Fliefspapier so lange gepreſst, bis sie vollkommen trocken waren. Sie lösten sich mit der gröfsten Leichtigkeit in der kleinsten Menge von Wasser auf. In einem kleinen Platinlöffel erhitzt verflüchtigten sich die Krystalle als starker weifser Dampf; es blieb aber Tantalsäure im Löffel zurück.

1,264 Grm. der krystallinischen Masse wurden in Wasser gelöst, zur Lösung Schwefelsäure gesetzt, dieselbe bis zur Trocknifs abgedampft, und der Rückstand in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht. Es wurden auf diese Weise 0,857 Grm. Tantalsäure erhalten. — 0,740 Grm. der Verbindung wurden mit einer genau gewogenen Menge von frisch geglühtem Bleioxyd in einer Platinschale mit Wasser übergossen, und das Ganze zur Trocknifs abgedampft. Das Uebergiefsen mit Wasser und das Abdampfen bis zur Trocknifs bei sehr gelinder Temperatur wurde mehrere Male wiederholt; endlich aber der Rückstand bei 100° C. getrocknet. Es zeigte sich dadurch ein Gewichtsverlust von 0,052 Grm. Wurde der Rückstand bis zum Glühen erhitzt, so erlitt er ein anfangendes Schmelzen; beim fortgesetzten Glühen entwickelten sich Dämpfe von Fluorblei und der Gewichtsverlust wurde weit beträchtlicher.

Die angewandte Methode der Bestimmung der Tantalsäure in der Verbindung war keine ganz genaue, wie sich aus dem Vorgehenden ergiebt; es war jedenfalls etwas weniger Tantalsäure erhalten worden, als die Lösung der Krystalle gegeben haben würde, wenn sie mit Ammoniak behandelt worden wäre. Dennoch entspricht die gefundene Menge derselben, nämlich 0,857 Grm. einer gröfseren

Digitized by Google

Menge von Tantalfluorid, TaF^2, als die Quantität des zur Untersuchung angewandten Substanz betrug, nämlich 1,326 Grm. Die Verbindung konnte daher nicht aus reinem oder gar wasserhaltigem Tantalfluorid bestehen, und auch nicht, wie ich vor der Untersuchung vermuthen mufste, aus einer Verbindung von Tantalfluorid und Fluorwasserstoff, da ein grofser Ueberschufs von Fluorwasserstoff bei der Auflösung des Tantalsäurehydrats angewandt worden war, und da es bekannt ist, dafs Fluorwasserstoff eine Neigung hat, sich mit Fluormetallen zu verbinden. Sie mufste vielmehr aus Tantalfluorid verbunden mit Tantalsäurehydrat bestehen, ein Acifluorid bildend, und der durch Bleioxyd bewirkte Gewichtsverlust, der jedenfalls in Wasser bestand, rührte nicht durch Zersetzung des Fluorwasserstoffs her, sondern durch Vertreibung des Wassers aus dem Tantalsäurehydrat.

Aus den angegebenen Untersuchungen kann man aber nicht auf die quantitative Zusammensetzung der Verbindung schliefsen. Es ist einerseits die Menge der Tantalsäure nicht ganz richtig bestimmt worden, andrerseits aber kann man nicht wissen, mit wie vielem Wasser die Tantalsäure im Hydrat verbunden war. Dieses Hydrat hat zwar, wenn es bei 100° C. getrocknet worden ist, eine ziemlich bestimmte Zusammensetzung, indessen im lufttrocknen Zustande kann es verschiedene Mengen von Wasser enthalten. Die Verbindung aber konnte nicht bei 100° getrocknet werden.

Die Neigung aber des Tantalfluorids ein Acifluorid durch Abdampfen seiner wässrigen Lösung selbst bei einer sehr wenig erhöhten Temperatur zu bilden, erklärt die Thatsache, dafs Tantalsäurehydrat in wässriger Fluorwasserstoffsäure gelöst, beim Abdampfen bis zur Trocknifs nur theilweise flüchtig ist.

Während das Tantalchlorid sich nicht mit Chlormetallen zu Doppelsalzen verbindet, hat dafs Tantalfluorid eine grofse Neigung, sich mit Fluormetallen zu vereinigen, wie denn überhaupt dem Fluor eine Eigenschaft nicht abgesprochen werden kann, die aufser dem Sauerstoff vorzüglich nur

Digitized by Google

der Schwefel zeigt, die nämlich, Verbindungen zu bilden, die man Salze nennen kann, und mit demselben Rechte, wie man Sauerstoffsalze und Schwefelsalze annimmt, kann auch die Existenz von Fluorsalzen nicht bestritten werden. — Von den Verbindungen des Tantalfluorids mit Fluormetallen wurden nur die mit Fluorkalium und mit Fluornatrium dargestellt.

Tantalfluorkalium. — Dieses Salz ist schon von Berzelius erhalten und genau untersucht worden. Er hat drei Analysen davon bekannt gemacht, welche unter sich ziemlich gut übereinstimmen [1]). Es ist auffallend, dafs er seinen eigenen Untersuchungen nicht mehr Vertrauen geschenkt hat; er würde sich haben leicht überzeugen können, dafs die von ihm gefundenen Resultate durchaus nicht mit den von ihm aufgestellten Annahmen von der Zusammensetzung der Tantalsäure und von dem von ihm angenommenen Atomgewichte des Tantalums in Uebereinstimmung zu bringen sind. Er erhielt nämlich in drei Analysen des Salzes folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Kali	23,23	23,61	23,77
Tantalsäure	57,48	57,20	56,30
Verlust (als Flufsspathsäure angenommen)	19,29	19,19	19,93
	100,00	100,00	100,00.

Als Berzelius seine Untersuchungen über die Flufsspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen im Jahre 1824 bekannt machte, hielt er die Flufsspathsäure noch für eine Sauerstoffsäure. Uebersetzt man seine Resultate in die Sprache der jetzigen Ansicht über die Natur der Fluorverbindungen, eine Ansicht, welche Berzelius übrigens sehr bald nach der Bekanntmachung seiner Abhandlung zu der seinigen machte, und berechnet aus den Quantitäten der gefundenen Tantalsäure nach dem von ihm aufgestellten Atomgewicht des Tantalums die Menge des Metalls in der Säure, so erhält man folgende Resultate:

1) Pogg. Ann. Bd. 4, S. 18.

Digitized by Google

	I.	II.	III.
Kalium	19,29	19,60	19,74
Tantal	50,84	50,59	49,80
Fluor (als Verlust)	29,87	29,81	30,46
	100,00	100,00	100,00.

Berechnet man indessen die Menge des Fluors, welche das Kalium erfordert um Fluorkalium zu bilden, so wie die Menge des Fluors, welche nach dem Atomgewicht von Berzelius das Tantal zu Fluorid erfordert, so erhält man:

	I.	II.	III.
Das Kalium erfordert Fluor	9,28	9,43	9,50
Das Tantal » »	15,63	15,56	15,33
	24,91	24,99	24,83.

Diese Mengen des Fluors weichen aber sehr ab, von denen, die sich aus dem Verlust ergeben; welche Mengen Berzelius jedoch für die richtigen hätte ansehen müssen, da er sich überzeugt hatte, dafs das Salz kein Wasser enthält.

Berzelius schreibt die, wie er sie nennt, fehlerhaften Resultate auch hier einem Kieselgehalte zu, welcher als Fluorkiesel mit dem Fluorgehalte sich verflüchtigt haben sollte, obgleich er, als er das Salz in Platingefäfsen mit Schwefelsäure destillirte, nur Spuren davon fand.

Berechnet man aber den Tantalgehalt der Quantitäten Tantalsäure, welche Berzelius bei seinen Untersuchungen gefunden hatte, nach der Zusammensetzung dieser Säure, wie sie sich aus meinen früher angeführten Untersuchungen über das Tantalchlorid ergeben hat[1]), so erhält man folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Kalium	19,29	19,60	19,74
Tantal	46,64	46,41	45,68
Fluor (als Verlust)	34,07	33,99	34,58
	100,00	100,00	100,00.

Das Kalium und das Tantal erfordern (letzteres nach

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 65.

Digitized by Google

dem von mir angenommenen Atomgewicht dieses Metalls) folgende Quantitäten von Fluor.

	I.	II.	III.
Kalium erfordert Fluor	9,28	9,43	9,50
Tantal » »	25,52	25,40	25,00
	34,80	34,83	34,50.

Man sieht, dafs diese Mengen Fluor mit dem übereinstimmen, welche bei den Analysen von Berzelius sich aus dem Verluste ergeben, wenn man die von mir gefundene Zusammensetzung der Tantalsäure zum Grunde legt, eine Uebereinstimmung, welche für die Richtigkeit des von mir angegebenen Atomgewichts des Tantals spricht: so wie auch andrerseits für die Genauigkeit der Analysen von Berzelius, obgleich er selbst dieselben als ungenau verworfen hat.

Das Tantalfluorkalium wurde bei meinen Untersuchungen auf die Weise dargestellt, dafs das Hydrat der Tantalsäure, welches durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhalten, dann mit Wasser, darauf mit Ammoniak und endlich wieder mit Wasser ausgewaschen worden war, bis es keine Schwefelsäure mehr enthielt, mit einer Lösung der Verbindung von Fluorkalium mit Fluorwasserstoff digerirt wurde, bis etwas vom Hydrat ungelöst blieb, das durch ein kleines Filtrum in einem silbernen Trichter abfiltrirt wurde. Die klare Lösung wurde dann bei einer sehr gelinden Temperatur bis zur Krystallisation abgedampft; es wurden sehr kleine nadelförmige Krystalle erhalten.

Die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, wurden zwischen Fliefspapier gepreſst und darin getrocknet. Sie sind wasserfrei, wie dieſs auch Berzelius angiebt: und decrepitiren etwas bei gelinder Hitze wie wasserfreie Salze im Allgemeinen, wenn sie aus wässrigen Lösungen anschiefsen. Sie werden an der Luft nicht feucht, sind im Wasser löslich; die Lösung röthet stark das Lackmuspapier.

In einem Platinlöffelchen erhitzt zeigen sie eine bemerkenswerthe Erscheinung. Sie schmelzen leicht und rauchen dabei; nach einiger Zeit des Glühens werden sie unschmelz-

Digitized by Google

bar, und der Rückstand erscheint ganz blau. Wenn man das Salz im Platinlöffel stark befeuchtet, dann erhitzt, so schmilzt es nicht nach Abdampfung des Wassers, wird aber beim Glühen noch blau. Die blaue Farbe der zurückbleibenden Tantalsäure rührt offenbar von einer niedrigeren Oxydationsstufe des Tantals her; es ist aber merkwürdig, wie schwer sie durch stark oxydirende Substanzen verschwindet und weifs wird. Man kann die blaue Säure im Platinlöffel nur schwer und sehr unvollkommen durch längeres Glühen beim Zutritt der Luft in eine weifse verwandeln. Eben so unvollständig erfolgt diefs durch Erhitzen mit Salpetersäure und mit concentrirter Schwefelsäure; selbst durchs Schmelzen mit chlorsaurem Kali oder mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschieht diefs nur sehr langsam.

Wird der geglühte blaue Rückstand im Platinlöffel mit Wasser erhitzt, so bläut dasselbe stark das geröthete Lackmuspapier, während die Krystalle selbst befeuchtetes Lackmuspapier stark röthen, wie diefs oben bemerkt wurde. Durch das Glühen ist das Fluorkalium, dessen Lösung das Lackmuspapier stark bläut, vom Tantalfluorid getrennt worden, das sich in Tantalsäure und in eine niedrige Oxydationsstufe verwandelt hat.

Es wurde das Salz von zwei verschiedenen Anschüssen zur Untersuchung angewandt. Bei der einen Analyse wurde es in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und zur Trocknifs abgedampft, wodurch kein Verlust von Tantal stattgefunden zu haben schien; bei der zweiten wurde die Lösung nach einem Zusatz von Schwefelsäure durch Ammoniak übersättigt. Das Resultat der beiden Versuche war folgendes:

	I.	II.
Kalium	20,57	20,63
Tantal	43,48	42,83
Fluor (als Verlust)	35,95	36,54
	100,00	100,00.

Digitized by Google

Bei einer dritten Analyse wurde ein von diesen abweichendes Resultat erhalten:

	III.
Kalium	17,30
Tantal	44,46
Fluor (als Verlust)	38,24
	100,00.

Die berechneten Fluormengen zu den gefundenen Mengen von Kalium und von Tantal sind folgende:

	I.	II.	III.
Kalium erfordert Fluor	9,90	9,93	8,32
Tantal » »	23,80	23,44	24,33
	33,70	33,37	32,65.

Während bei den Analysen von Berzelius der berechnete Fluorgehalt ziemlich gut mit dem durch den Verlust erhaltenen übereinstimmt, ist bei diesen der Verlust gröfser als der berechnete Fluorgehalt aus dem Fluorkalium und dem Tantalfluorid.

Bei den Analysen von Berzelius steht der Fluorgehalt im Fluorkalium in keinem sehr einfachen Verhältnisse zu dem Fluorgehalte des Tantalfluorids, so dafs diefs von ihm dargestellte Salz keine sehr einfache Zusammensetzung haben konnte. Die beiden Mengen des Fluors verhalten siche nahe wie 3 : 8, so dafs das Salz wohl eine Mengung oder eine Zusammenkrystallisirung von zwei Salzen gewesen zu seyn scheint; von dem Salze $KF + TaF^2$ und dem Salze $KF + 2\,TaF^2$ und zwar in folgendem Verhältnifs:

$$2\,(KF + TaF^2) + (KF + 2\,TaF^2).$$

Bei der Analyse eines Salzes, welches Berzelius vermittelst des tantalsauren Kalis darstellte, erhielt er 63 Proc. Tantalsäure. Wenn das Salz kein Wasser enthielt, so bestand es aus:

Fluorkalium	20,92	14,13	Kalium
		6,79	Fluor
Tantalfluorid	79,08	51,11	Tantal
		27,97	Fluor
	100,00.		

Digitized by Google

Dieses von Berzelius dargestellte Salz, auf dessen Untersuchung und Zusammensetzung er gar keinen Werth legte, entspricht aber ziemlich genau der einfachen Formel:

$$KF + 2TaF^2.$$

Bei den von mir dargestellten Salzen verhält sich der Fluorgehalt in den beiden Fluorverbindungen in den beiden ersten Analysen nur wie 3 : 7,2 und 7,4; in der dritten hingegen wie 3 : 8,77. Dabei ist aber der erhaltene Verlust gröfser, als der berechnete Fluorgehalt, so dafs in der Verbindung noch Sauerstoff, wohl verbunden mit Tantal, oder Fluorwasserstoff mit Fluorkalium verbunden, oder Wasser enthalten seyn konnte. Bei 100° C. getrocknet, giebt das Salz, mit einem Ueberschufs von frisch geglühtem Bleioxyd zusammengeschmolzen, nur sehr unbedeutende Spuren von Wasser und eine gewogene Menge des Salzes mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd behandelt, gab keinen Gewichtsverlust, so dafs also wahrscheinlich etwas Tantalsäure in der Substanz gewesen seyn konnte, verbunden mit Tantalfluorid. Auffallend ist es jedenfalls, dafs dasselbe im wasserfreien Zustand darin enthalten seyn mufste.

Tantalfluornatrium. — Das Salz wurde auf dieselbe Weise wie die Kaliumverbindung dargestellt. Es krystallisirt deutlicher als dieses und bildet kleine nadelförmige Krystalle, deren Form sich aber nicht deutlich erkennen läfst. Es wird an der Luft nicht feucht.

Im Wasser ist es leicht löslich; es röthet stark Lackmuspapier. Im Platinlöffel erhitzt raucht es stark, schmilzt aber nicht, und wird nicht blau wie das Kalisalz. Der geglühte Rückstand mit Wasser erhitzt, bläut das Lackmuspapier nur sehr schwach, da das durchs Glühen frei gewordene Fluornatrium als sehr schwer löslich, das Lackmuspapier nur schwach bläut.

Zwei Untersuchungen des Salzes, aber von verschiedenen Anschüssen gaben folgende Resultate:

Digitized by Google

	I.	II.
Natrium	16,58	17,86
Tantal	44,25	44,41
Fluor (als Verlust)	39,17	37,73
	100,00	100,00.

Die berechneten Fluormengen zu den gefundenen Mengen von Natrium und von Tantal sind folgende:

	I.	II.
Natrium erfordert Fluor	13,47	14,51
Tantal » »	24,22	24,31
	37,69	38,82.

Wesentlich entspricht die Verbindung der Zusammensetzung $NaF + TaF^2$, aber es war etwas Fluornatrium darin im Ueberschufs enthalten, vielleicht mit Fluorwasserstoff verbunden. Bei 100° C. getrocknet, giebt das Salz, mit einem Ueberschufs von frisch geglühtem Bleioxyd zusammengeschmolzen, nur unbedeutende Spuren von Wasser.

Diese Verbindung des Tantalfluorids mit Fluornatrium entspricht nicht dem neutralen tantalsauren Natron. Eine solche Verbindung müfste die Zusammensetzung $NaF - 2TaF^2$ haben.

Die Dopplesalze des Tantalfluorids mit Fluorkalium und mit Fluornatrium sind, wie sich aus dem Vorgehenden ergiebt, nicht in einem vollkommen reinen Zustand dargestellt worden. Da die alkalischen Fluormetalle sich in mehreren Verhältnissen mit dem Tantalfluorid zu verbinden scheinen, so scheint die Darstellung eines reinen Salzes nicht immer zu glücken, und sie ist wohl mit ähnlichen Schwierigkeiten verbunden, wie die Darstellung der reinen tantalsauren Alkalien, die, wie ich später zeigen werde, erst nach mehreren fruchtlosen Versuchen im reinsten Zustand erhalten wurden.

Digitized by Google

XII. *Ueber die polare Zersetzung des Wassers durch gemeine und atmosphärische Elektricität; von Thomas Andrews.*

(*Report. of the British Association*, 25*th Meet. held in Glasgow, Sept.* 1855.)

In dem schönen, zuerst von zwei holländischen Chemikern gemachten, und darauf von Wollaston abgeänderten und erweiterten Versuch wurde Wasser durch eine Reihe disruptiver, von der gewöhnlichen Elektrisirmaschine erzeugter Entladungen zersetzt. Allein in diesem Versuch haben wir, wie Wollaston selbst richtig bemerkt, nur eine Nachahmung der galvanischen Erscheinungen, und die wesentlichen Unterschiede zwischen seinen Resultaten und der wahren elektro-chemischen Zersetzung sind erst von Faraday mit seiner gewöhnlichen Klarheit und Geschicklichkeit ausgesprochen. »Das Gesetz, welches die Fortführung und den endlichen Platz der entwickelten Körper regelt, hat hier keinen Einfluss.« Das Wasser wird an beiden Polen zersetzt (*evolved*) und der an den Drähten entwickelte Sauerstoff ist Bestandtheil von zuvor an diesen Orten vorhandenem Wasser.

Derselbe ausgezeichnete Experimentator erhielt nur ungewisse Resultate, wenn er versuchte, die wahre polare Zersetzung des Wassers durch gemeine Elektricität zu erhalten, d. h. Wasser so zu zersetzen, dass der Sauerstoff an dem einen, und der Wasserstoff an dem andern Pol entwickelt wurde. »Als, meiner Meinung nach, der wahre Effect erhalten wurde, sagt er, war die entwickelte Menge so gering, dass ich nicht zu ermitteln vermochte, ob, wie es seyn musste, Sauerstoff an dem einen, und Wasserstoff an dem andern Draht entwickelt würde. Von den beiden Strömen schien der eine reichlicher als der andere, und als der Apparat umgedreht wurde, gab noch dieselbe Seite in Bezug auf die Maschine den stärksten Strom. Allein

Digitized by Google

die Mengen waren so gering, dafs ich, nach einer halbstündigen Drehung der Maschine nicht eine Gasblase gröfser als ein Sandkorn an jedem der Pole erhalten konnte.«

Bei Wiederholung dieses Versuchs mit Drähten von verschiedener Länge und Dicke erhielt ich dieselben unsicheren Resultate, obgleich mir ein Elektricitätsstrom von grofser Kraft, der mehre Stunden unausgesetzt unterhalten werden konnte, zur Verfügung stand. Allein bei Beschäftigung mit Versuchen über die Verwandlung des in feinen Thermometerröhren enthaltenen Sauerstoffs in Ozon, wobei die Röhren umgekehrt in Wasser standen, fand ich zu meiner Ueberraschung, dafs das Gas in gewissen Fällen beständig an Volumen zunahm, und bei weiterer Untersuchung erkannte ich, dafs die Volumsvermehrung daraus entstanden war, dafs das Wasser eine polare Zersetzung erlitten hatte. Die Bedingungen, unter welchen die aus der polaren Zersetzung des Wassers entstehenden Gase erhalten werden könnten, waren nun ganz klar, und ebenso die Ursache, weshalb bei den früheren Versuchen so geringe Gasmengen erlangt worden waren. In der That ist die Gasmenge, welche bei Elektrolyse des Wassers durch eine selbst kräftige Elektrisirmaschine erzeugt wird, so gering, dafs die Gase, so wie sie sich bilden, auch von der Flüssigkeit gelöst werden, wenn die Pole, sie mögen grofs oder klein seyn, frei der Wirkung einer grofsen Masse Flüssigkeit ausgesetzt sind. Wenn man aber das Volum der jeden Pol umgebenden Flüssigkeit dem Volum der entwickelten Gase anpafst, werden diese in nicht gröfserem Maafse gelöst, als es bei den gewöhnlichen, über Wasser angestellten eudiometrischen Versuchen der Fall ist. Um diesen Erfolg zu erreichen, ist nur nöthig, zur Auffangung der Gase Thermometerröhren anzuwenden, in deren oberen Enden Platindrähte eingeschmolzen sind. Die Drähte können so lang genommen werden, dafs sie sich durch die ganzen Röhren hin erstrecken; allein es reicht hin, wenn sie nur eine kurze Strecke in die Röhre hineinragen, da die das Innere der Röhre bekleidende Flüssigkeitsschicht

Digitized by Google

hinreichend ist zur Leitung einer Elektricität von so hoher Spannung wie der Elektrisirmaschine.

Dafs die Gase sehr nahe in dem Verhältnisse von 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserstoff entwickelt werden, wird aus folgenden Beispielen erhalten:

Waserstoff	6,85	4,00	3,35
Sauerstoff	3,45	2,10	1,55.

Der zu diesen Versuchen angewandte Elektrolyt war Wasser mit 1 Proc. Schwefelsäure. Die in diesen Röhren aufgefangenen Gase wurden folgender Maafsen als Sauerstoff und Wasserstoff erkannt:

1. Elektrische Funken durch die Wasserstoffgasröhre geleitet, zeigten die charakteristische rothe Farbe, welche sie in diesem Gase hervorbringen.

2. Nach Hineinbringen von Jodkalium-Lösung in die Sauerstoffröhre wurde bei Durchleitung von Funken der Sauerstoff in Ozon verwandelt und innerhalb etwa einer Minute absorbirt.

3. Bei umgekehrter Verbindung der Röhren mit der Maschine und dem Boden kehrten sich auch die relativen Gasvolume um; als der Strom eben so lange wie zuvor unterhalten und dann ein Funke durch die gemischten Gase geleitet wurde, verbanden sie sich in beiden Röhren unter Explosion.

Jede Abtheilung der Röhre faſste 0,00006 Kubikcentm., und eine Elektrisirmaschine in gutem Zustande erzeugte in einer Minute, bei 240 Umdrehungen 1,1 Abtheilung Sauerstoffgas. Eine Säule gesäuerten Wassers von 10 Fufs Länge und dem Querschnitt des Innern der Thermometerröhre bot dem Durchgang dieses Stroms keinen merklichen Widerstand dar; allein eine ähnliche Säule destillirten Wassers von nur 1 Fufs Länge reducirte den Strom auf ein Achtel seines anfänglichen Betrages.

Bei Durchleitung des elektrischen Stroms durch eine Reihe von sechszig Paaren Thermometerröhren, die auf beschriebene Weise mit Platindrähten versehen und mit gesäuertem Wasser angefüllt waren, geschah die Zersetzung

Digitized by Google

mit gleicher Leichtigkeit, und in jedem Röhrenpaar wurde dieselbe Menge Sauerstoff und Wasserstoff gesammelt, wie wenn ein einziges Paar in die Kette eingeschaltet worden.

Derselbe Apparat setzte mich in den Stand, Wasser mittelst atmosphärischer Elektricität ohne Schwierigkeit zu zersetzen. Zur Auffangung dieser Elektricität bediente ich mich eines elektrischen Drachens, an dessen Schnur ein Messingdraht befestigt war. Die Versuche wurden sämmtlich an schönen heiteren Tagen angestellt, wo die Luft keine ungewöhnlichen Symptome von freier Elektricität zeigte. Nach Verknüpfung des Platindrahts der einen Thermometerröhre mit dem isolirten Draht des Drachens, und das der anderen Röhre mit dem Boden erfolgte die Zersetzung langsam, aber stetig in dem Verhältnifs von 0,9 Abtheil. oder 0,000054 Kubikcentm. pro Stunde; folglich wurden stündlich etwa 0,000000085 Grm., also nahe $\frac{1}{11000000}$ Grm. Wasser zersetzt. Der Draht des Drachens gab kleine Funken, deren Länge, je nach der Bewegung des Drachens, zwischen 0,1 und 0,5 Zoll schwankte. Die Schläge waren mäfsig stark und die Nadel eines Galvanometers von 4000 Windungen wurde merklich abgelenkt.

In den *Philosophical Transactions f.* 1831 beschreibt A. Barry einen Versuch, in welchem er die bei Zersetzung des Wassers durch atmosphärische Elektricität erzeugten Gase aufgefangen zu haben glaubt; allein nach dem von ihm angewandten Apparat halte ich es für sehr unwahrscheinlich, dafs es ihm gelungen sey, eine sichtbare Menge von einem der Gase zu sammeln.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

Digitized by Google

1856. ANNALEN No. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XCIX.

I. *Ueber Combinationstöne; von H. Helmholtz.*

Man weifs im Allgemeinen, dafs wenn in derselben Luftmasse von mehreren tönenden Körpern Schallwellenzüge erregt werden, jedes einzige Wellensystem sich so ausbreitet und so verhält, wie wenn die übrigen gar nicht vorhanden wären. Es findet eine ungestörte Superposition der verschiedenen Wellenzüge in der Luftmasse statt. Andrerseits weifs man, dafs auch das menschliche Ohr, gleichzeitig von mehreren solchen Schallwellenzügen getroffen, die Fähigkeit hat, jeden einzelnen unter ihnen einzeln wahrzunehmen und zu erkennen. Aber das Ohr hört in solchem Falle nicht blofs die verschiedenen von den tönenden Körpern erregten Töne, sondern es hört aufser diesen, wenn auch schwach, noch andere Töne, die Combinationstöne, welche nicht primär von einem der tönenden Körper, sondern erst secundär durch das Zusammentreffen zweier primären Töne entstehen. Da man der ungestörten Superposition der Schallwellenzüge in der Luft gewifs zu seyn glaubte, hat man die Combinationstöne bisher stets als subjective Erscheinungen aufgefafst, d. h. als solche, die nur in der besonderen Weise, wie der Hörnerv die Schallvibrationen empfindet, gegründet sind. Sobald es sich darum handelt, die fundamentalen Eigenschaften des Hörnerven festzustellen, bilden die Combinationstöne einen Gegenstand von besonderer Wichtigkeit. Da ich aufserdem fand, dafs sowohl in Bezug auf die Thatsachen noch Zweifel bestehen konnten, als auch die bisherigen Erklärungsweisen noch nicht eine feste Formulirung klarer Begriffe über die Thä-

Digitized by Google

tigkeit des Hörnerven zuzulassen schienen, so glaubte ich es nützlich den genannten Gegenstand einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Dabei fand ich eine neue bisher unbekannte Klasse von Combinationstönen, welche in die bisherigen Theorien nicht hineinpafste; ich fand, dafs es auch objective Combinationstöne giebt, welche unabhängig vom menschlichen Ohre bestehen, und dafs man endlich eine von den bisherigen ganz verschiedene Theorie der Combinationstöne geben kann, bei welcher für ihre Erklärung keine besondere Eigenschaft des Hörnerven vorausgesetzt wird, und welche vollständiger als die bisherigen die Thatsachen umfafst.

1. Bestimmung der tieferen Combinationstöne von zwei einfachen Tönen.

Die ersten Angaben über die Höhe der im Jahre 1745 von Sorge entdeckten, später von Tartini weiter untersuchten Combinationstöne beziehen sich nur auf den Fall, wo das Schwingungsverhältnifs der beiden primären Töne durch zwei um eine Einheit verschiedene ganze Zahlen m und $m+1$ ausgedrückt werden kann. In derselben Zeit, wo die primären Töne m und $m+1$ Schwingungen vollführen, macht der Combinationston eine Schwingung (nicht, wie Tartini irrthümlich behauptete, zwei). Nach der Analogie dieses Falles hat Chladni[1]) die allgemeinere Regel ausgesprochen, dafs überhaupt in allen Fällen, wo das Schwingungsverhältnifs der primären Töne durch zwei relative Primzahlen m und n ausgedrückt werden kann, die Höhe des Combinationstons durch die Zahl 1 auszudrücken sey. Dieses Gesetz scheint er aber nur aus seiner theoretischen Ansicht über die Entstehungsweise der Combinationstöne gefolgert zu haben. W. Weber[2]) modificirte diefs Gesetz später noch weiter, so dafs es auch auf irrationelle Tonverhältnisse pafste, und schlofs sich dabei der

1) Akustik, Leipzig 1802, S. 207.
2) Diese Ann. Bd. XV, S. 216.

Digitized by Google

Beobachtung an, dafs auch ein nicht ganz rein gestimmtes Intervall ziemlich denselben Combinationston giebt wie ein rein gestimmtes. Er schrieb vor, das Schwingungsverhältnifs in einen Kettenbruch zu entwickeln, und daraus die Reihe der Näherungswerthe zu finden. Jedem einzelnen Näherungswerthe könnte dann ein besonderer Combinationston entsprechen.

Dagegen stellte Hällström [1]), sich auf eine grofse Reihe eigener Beobachtungen stützend, das Gesetz auf, dafs in jedem Falle, wenn m und n die Schwingungszahlen der primären Töne sind, die Schwingungszahl des ersten Combinationstones $m-n$ sey. Diese Regel fällt mit der älteren nur dann zusammen, wenn m und n ganze Multipla von $(m-n)$ sind, wenn also das Schwingungsverhältnifs der beiden primären Töne durch zwei um eine Einheit verschiedene ganze Zahlen ausgedrückt werden kann. Wäre aber zum Beispiel das Schwingungsverhältnifs 5:3, so würde nach Chladni der Combinationston 1, nach Hällström dagegen der Ton 2 entstehen.

Schon Thomas Young [2]) hatte bemerkt, dafs zuweilen zwei Combinationstöne zu hören sind, z. B. bei der grofsen Terz die Quarte unter dem Grundtone neben der zweiten tieferen Octave. Hällström erklärt das Entstehen solcher anderen Combinationstöne dadurch, dafs der erste Combinationston mit einem der primären Töne einen Combinationston zweiter Ordnung bilden könne, dieser wieder einen dritter Ordnung u. s. w. Sind also m und n die Schwingungszahlen, so giebt

m	mit n	den	Combinationston	$m-n$
n	mit $m-n$	»	»	$2n-m$
m	mit $2m-n$	»	»	$2m-2n$

Mit den Beobachtungen, welche Hällström über Violintöne angestellt hat, stimmt seine Berechnungsweise

1) Diese Ann. Bd. XXIV, S. 438.

2) *Philos. Transact.* 1800. *T. I, p.* 106 — 150.

Digitized by Google

der Combinationstöne vollständig überein, während die Berechnung durch Kettenbrüche nach W. Weber nur in einer kleinen Zahl von Fällen einigermafsen passende Ergebnisse liefert. Nur ist es auffallend, dafs Hällström verhältnifsmäfsig oft den ersten Combinationston nicht hören konnte, während andere deutlich waren, und dafs er bei denselben Intervallen der primären Töne, wenn sie in wenig von einander verschiedener Höhe angegeben wurden, oft verschiedene Combinationstöne hörte.

Hällström's Gesetze über die Höhe der Combinationstöne wurden von Scheibler [1]) und Roeber benutzt, um die Zahl der Schwebungen zu berechnen, welche beim Zusammenklingen zweier oder mehrerer Stimmgabeln von genau bekannten Schwingungszahlen entstehen, und hierbei wurde eine aufserordentliche genaue Uebereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung gefunden.

Gegen die Ansicht, dafs ein Combinationston erster Ordnung mit denselben zwei primären Tönen, durch deren Combination er entstanden ist, neue Combinationstöne zweiter und dritter Ordnung bilden könne, erhob Poggendorff [2]) theoretische Bedenken; Roeber [3]) selbst, der die Theorie der Versuche von Scheibler ausgearbeitet hatte, will die Herleitung der Stöfse aus den Combinationstönen höherer Ordnung keineswegs für den Ausdruck des eigentlichen physikalischen Vorganges ausgeben. Wenn also auch die wahrgenommenen Combinatiostöne sich in Bezug auf ihre Höhe unter Hällström's Gesetz bringen liefsen, so schienen doch ihre Ordnung und die Bedingungen ihrer Entstehung noch zweifelhaft zu bleiben. Zu bemerken ist übrigens, dafs auch der nach der älteren Theorie vorhandene Ton, dessen Schwingungszahl dem gröfsten gemeinschaftlichen Theiler derjenigen der primären Töne entspricht, in der Reihe der Töne von Hällström vorkommt.

1) Diese Annalen Bd. XXXII, S. 493 bis 503.
2) Ebendaselbst S. 522.
3) Dove und Moser, Repertorium Bd. III, S. 38.

Digitized by Google

Die Verschiedenheiten in den Resultaten von Hällström mochten zum Theil durch verschiedene Reinheit in der Stimmung der Intervalle, zum Theil durch das Vorhandenseyn starker höherer Nebentöne bedingt seyn; namentlich sind wohl Violintöne, an denen er die Beobachtungen anstellte, und in denen der Grundton sehr stark von seiner höheren Octave, und recht hörbar von deren Quinte begleitet wird, wenig geeignet zu diesen Versuchen. Da alle Combinationstöne höherer Ordnung nach ihm unter den Ausdruck $\mathfrak{a}m - \mathfrak{b}n$ fallen, wo $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ zwei beliebige ganze Zahlen, m und n die Schwingungszahlen der primären Töne bezeichnen, so können sie auch alle durch Combination von zwei Obertönen der primären Töne entstanden seyn [1]). Der erste Combinationston des $\mathfrak{a}$ten Obertones von m und des $\mathfrak{b}$ten von n, würde die Schwingungszahl $\mathfrak{a}m - \mathfrak{b}n$ haben müssen.

Um sich vom Einflusse der Obertöne frei zu machen, und wo möglich regelmäfsigere Resultate zu erhalten, schien es mir daher nothwendig zu seyn, wie auch G. S. Ohm schon vorgeschlagen hatte, die Combination solcher Töne zu beobachten, welche keine Obertöne haben. Es entstand also zunächst die Aufgabe, dergleichen Töne herzustellen, welche wir im Gegensatze zu den zusammengesetzten, von Obertönen begleiteten Tönen der gewöhnlichen musikalischen Instrumente *einfache Töne* nennen wollen.

Wir wollen im Laufe dieses Aufsatzes eine solche vibrirende Bewegung eines elastischen Körpers, bei welcher die Entfernung eines jeden schwingenden Theilchens von der Gleichgewichtslage als Function der Zeit ausgedrückt wird, durch ein einziges Glied von der Form

$$A \sin(2\mathfrak{a}mt + c),$$

eine *einfache Schwingungsbewegung* nennen, und wenn die Schwingungen sich durch ein elastisches Mittel fortpflanzten, eine *einfache Wellenbewegung*. So sind zum Beispiel die Aetherschwingungen, welche dem homogenen Lichte einer

1) S. Ohm in diesen Ann. Bd. XLVII, S. 463.

Digitized by Google

einfachen Farbe angehören, solche einfache Wellenbewegungen. Eine jede andere schwingende Bewegung dagegen, bei welcher die Elongationen der schwingenden Theilchen andere periodische Functionen der Zeit sind, und daher nicht durch ein einziges Glied von der Form $A \sin(2\alpha m t + c)$, sondern nur durch eine Summe solcher Glieder dargestellt werden können, nennen wir *zusammengesetzte Schwingungs- oder Wellenbewegungen.* Da nun die Erfahrung lehrt, dafs überall, wo die mathematisch-mechanische Untersuchung zusammengesetzte Wellenbewegungen nachweist, ein geübtes Ohr Töne unterscheiden kann, welche den darin enthaltenen einfachen Wellenbewegungen entsprechen, so verwandelt sich unsere Aufgabe in diejenige, einfache Wellenbewegungen in der Luft hervorzubringen.

Da alle tönenden elastischen Körper mehrfache Schwingungsformen annehmen können, wobei sie Töne verschiedener Höhe hervorbringen, und es im Allgemeinen nicht möglich ist, dem tönenden Körper einen solchen Anstofs zur Bewegung beizubringen, dafs er sich nur in einer einzigen dieser Formen bewegt, so mufste zur Lösung der gestellten Aufgabe ein mehr mittelbarer Weg eingeschlagen werden, wobei ich folgendem Princip folgte. Nehmen wir an, wir hätten zwei elastische Körper, welche in Schwingung versetzt, gleichen Grundton haben; der eine, der Tonerreger, möge, wenn er in Schwingung versetzt ist, seine Schwingungen möglichst wenig an die Luft abgeben, der andere, der Resonator, welcher von dem ersteren in Mitschwingung versetzt wird, sey dagegen so eingerichtet, dafs er seine Schwingungen leicht und stark der Luft mittheile. Während der Grundton beider Körper genau gleich ist, seyen sämmtliche höheren Nebentöne des einen von denen des andern verschieden. Bringt man nun den Tonerreger in Schwingung, so tönt der Resonator mit, aber nur in denjenigen Tönen, welche beiden gesmeinsam sind. Ist also nur der Grundton gemeinsam, so wird der Resonator nur von diesem erregt werden, und nur die Schwingungen des Grundtons der Luft mittheilen.

Digitized by Google

Stimmgabeln, die man in der Hand hält, haben ganz die Eigenschaften, welche wir von unserem Tonerreger verlangen. Als Resonator habe ich theils die Saite eines Monochordes, theils Lufträume gebraucht. Durch die letzteren erhielt ich einen stärkeren Ton, und habe sie deshalb namentlich für die Versuche über Combinationstöne gebraucht. Dagegen erwies sich eine eigenthümliche Verbindung der Stimmgabeln mit dem Monochord, als ein besonders brauchbares Mittel, um die Lage der höheren Nebentöne der Stimmgabeln zu bestimmen. Da die Untersuchung der letzteren den übrigen Versuchen vorausgehen mufste, beginne ich mit ihr.

Den Stimmgabeln, welche ich zu diesen Versuchen gebrauchte, gab ich am Ende ihres Stieles eine sattelförmige Fläche, die nach einer Richtung concav, nach der anderen convex war. Wenn man eine Gabel mit dieser Fläche auf eine gespannte Saite setzt, so berührt sie die Saite in einem Punkte, und kann nicht leicht seitlich abgleiten, während man sie längs der Saite hin und herschiebt. Uebrigens wurde noch der Stiel jeder Stimmgabel in ein Holzklötzchen befestigt, aus welchem unten nur die Spitze des Stiels mit der sattelförmigen Fläche hervorsah, und welches dazu diente, die Gabel zu fassen, ohne sie durch Berührung mit den Fingern zu erwärmen.

Wenn man eine solche Gabel anschlägt, und auf die Saite eines Monochordes setzt, so hört man im Allgemeinen den Ton der Gabel kaum vernehmbar ertönen, wenn nicht eine der Abtheilungen der Saite zwischen dem Berührungspunkte der Gabel und einem der Befestigungspunkte genau einen der Gabeltöne zum Grundton oder Oberton hat. Verschiebt man also die Gabel längs der Saite, bis man sich der Stelle nähert, wo die Saite abzugränzen wäre, um den Grundton der Gabel zu geben, so hört man mit einmal diesen Grundton laut anschwellen, und sowie man die Stelle überschreitet, den Ton ebenso schnell wieder verschwinden. Die Breite der Stelle, welche das Maximum der Resonanz giebt, ist sehr klein, noch nicht

Digitized by Google

½ Millimeter breit, so dafs man die entsprechenden Saitenlängen mit grofser Genauigkeit bestimmen kann, namentlich wenn man die Stimmgabel nicht am Ende der einfachen Saitenlänge ihres Grundtons, sondern am Ende der vierfachen oder sechsfachen Saitenlänge desselben aufsetzt. Man bekommt nämlich dieselbe starke Resonanz des Grundtons, wenn die durch die Stimmgabel abgegränzte Saitenlänge ein Multiplum von der des Grundtons ist. Bequem ist es bei solchen Versuchen zwischen dem einen Endpunkte der Saite und der Stimmgabel eine Dämpfung anzubringen, indem man ein zusammengelegtes Tuch zwischen die Saite und den Resonanzboden einschiebt; dann kann nur die andere Abtheilung der Saite tönende Schwingungen geben.

Hat man dann die Saite zur Resonanz gebracht, und legt auf ihre tönende Abtheilung den Finger, so verschwindet der Ton augenblicklich, bis auf einen sehr kleinen Rest, der durch Längsschwingungen der Saite zu entstehen scheint, und der hörbar bleibt, an welcher Stelle der Saite man die Gabel auch aufsetzen möge, übrigens desto schwächer ist, je glatter die sich berührenden Oberflächen der Saite und Gabel sind.

Zwischen den Punkten der Saite, wo der Grundton der Stimmgabel hörbar wird, findet man leicht andere heraus, wo die höheren Nebentöne der Gabel resoniren. Da diese kräftig ertönen, während der Grundton kaum vernommen wird, ist es leicht, auch verhältnifsmäfsig schwache Obertöne wahrzunehmen. Aufser den schon von Chladni untersuchten sehr hohen Nebentönen der Stimmgabeln, welche durch Bildung von mehrfachen Knotenstellen an der Gabel entstehen, habe ich aber auch an allen von mir untersuchten Gabeln immer die schon von Roeber [1]) gehörte genaue Octave des Grundtons, wenn auch schwach gefunden.

So fand ich bei einer Gabel, welche den Ton *b* gab, folgende Saitenlängen, bei welchen die Saite am stärksten in Mitschwingung versetzt wurde:

1) Repertorium der Physik Bd. III, S. 55.

Digitized by Google

1. Gabel *b*.

	Ton b	Ton b_1	Ton g_3
	251	125,5	38
	500	376,5	76
Mittel	250,66	125,5	114
			151,5
			227
			302
			377
			37,81.

Bei vier anderen Gabeln, welche mit Hülfe der Schwebungen als genaue grofse Terz, Quinte, Octave und grofse Septime zu der eben genannten Gabel *b* gestimmt waren, fand ich folgende Saitenlängen.

2. Gabel d_1.

Ton d_1: 200
Ton d_2: 100
Ton ais_3: 31,9

3. Gabel f_1.

Ton f_1: 166,3
Ton f_2: 83,5
Ton cis_4: 26,7

4. Gabel b_1.

Ton b_1: 125,3
Ton b_2: 62,7
Ton f_4: 21,04

5. Gabel a_1.

Ton a_1: 133
Ton a_2: 66,5
Ton es_4: 23.

Der dritte bei jeder Gabel angegebene Ton entspricht dem ersten höheren Nebenton in Chladni's Beobachtungen, bei welchem die Gabel vier Schwingungsknoten zeigt. Sein Verhältnifs zum Grundton der Gabel, dem zwei Schwin-

Digitized by Google

gungsknoten zukommen, ist nach Chladni $6\frac{1}{4}$; in den eben angeführten Beobachtungen schwankt es zwischen $5\frac{4}{5}$ und $6\frac{2}{3}$. Wegen der hohen Lage und unharmonischen Beschaffenheit dieses Tones ist sein Einfluſs bei den Versuchen über Combinationstöne meistentheils nicht zu fürchten.

Viel wichtiger ist der zweite Ton, welcher stets genau der Octave des Grundtons entspricht. Er befindet sich nicht unter den von Chladni beobachteten Tönen, welche durch Streichen mit dem Violinbogen von ihm auf der Gabel erzeugt wurden, scheint auch mit Henrici's [1]) schwachen Nebentönen zweiter Art nicht identisch zu seyn, da diese einen bis zwei Töne höher sind als die Octave des Grundtons. Davon, daſs die höhere Octave des Grundtons nicht bloſs durch die besondere Methode der Beobachtung, etwa als eine Art Klirrton an der Berührungsstelle der Gabel mit der Saite erzeugt wird, kann man sich überzeugen, wenn man die Gabeln vor der Mündung einer Resonanzröhre tönen läſst, deren eigener Ton die höhere Octave des Grundtons der Gabel ist. Man hört dann, wenn die Gabel stark angeschlagen ist, diese Octave ganz deutlich.

Uebrigens hat auch A. Seebeck [2]) ähnliche Beobachtungen gemacht, aus denen hervorgeht, daſs harmonische Obertöne auch bei Glocken und Stimmgabeln vorkommen, wo man der Theorie nach nur unharmonische erwarten sollte. Er fand, daſs der Ton d_1 eines gläsernen Pokals den Ton d_2 einer Saite zum Mitschwingen brachte, und a_1 einer Stimmgabel a_2 einer Saite. Ich glaube, daſs der Grund dieser Erscheinung darin zu suchen ist, daſs die Schwingungen der betreffenden elastischen Körper bei diesen Versuchen die Gränze überschreiten, innerhalb deren die elastischen Kräfte den Elongationen proportional sind.

1) Diese Annalen Bd. LVIII, S. 265. Uebrigens scheint bei Henrici leider ein Irrthum in der Bezeichnung der Töne vorgekommen zu seyn, da das Verhältniſs des ersten zu unserm dritten Tone bei ihm nur 2,7 bis 3, die Hälfte des wahren ist.

2) Repertorium der Physik, Bd. VIII, S. 69.

Digitized by Google

Dafs dadurch harmonische Obertöne entstehen müssen, läfst sich theoretisch durch eine ähnliche mathematische Entwickelung, wie wir sie später für die Theorie der Combinationstöne geben werden, zeigen. Dafs übrigens die Schwingungen einer stark angeschlagenen Gabel die bezeichnete Gränze wirklich überschreiten können, geht auch aus der von mehreren Beobachtern gemachten Wahrnehmung hervor, wonach auch die Tonhöhe der Gabel, während sie verklingt, sich merklich ändert. Es wird also auch der Isochronismus der Schwingungen bei starkem Anschlagen merklich gestört, und das kann nur geschehen, wenn bei starken Schwingungen die elastischen Kräfte den Elongationen nicht mehr genau proportional sind.

Wenn wir nun eine Stimmgabel an einer solchen Stelle auf eine Saite aufsetzen, wo diese in dem Grundtone der Gabel mitschwingt, so werden allerdings die höheren unharmonischen Töne der Gabel das Mitschwingen der Saite nicht erregen, und nicht auf deren Resonanzboden und die umgebende Luftmasse übertragen werden, wohl aber die höhere Octave des Grundtons. Um diese auszuschliefsen mufs man der Saite selbst unharmonische Obertöne geben, was sehr leicht zu bewirken ist, dadurch, dafs man in der Mitte des mitschwingenden Saitenstücks eine kleine Belastung anbringt. Wenn L die Saitenlänge ist, welche den Grundton der Stimmgabel giebt, so braucht man nur in der Entfernung von etwa $\frac{1}{3}$ Lin. vom Ende der Saite als Belastung derselben ein Tröpfchen Siegellack auf ihr zu befestigen. Man wird dann finden, dafs die Saitenlänge, welche den Grundton der Stimmgabel giebt, jetzt beträchtlich kleiner geworden ist, und dafs aufserdem der zweite Erregungspunkt der höheren Octaven des Grundtons, der ursprünglich mit dem ersten Erregungspunkte des Grundtons selbst zusammenfiel, jetzt von diesem getrennt ist. Wenn man also die Gabel nun in dem letzteren Punkte aufsetzt, erregt man nur den Grundton und nicht mehr gleichzeitig dessen höhere Octave [1]).

1) Die Theorie der Bewegung beschwerter Saiten siehe bei Duhamel,

Digitized by Google

Um bei der Ausführung der Versuche die Gabeln nicht immer in der Hand halten zu müssen, ohne sie doch mit einem schalleitenden Körper in Berührung zu bringen, ist es am besten, wenn man sie an der Saite aufhängt. Zu dem Ende stelle ich das Monochord so auf, dafs die Saiten nach unten gekehrt sind. In der Mitte der Saite wird ein Häkchen fest angekittet, an welches die Gabel, nachdem sie angeschlagen ist, gehängt werden kann. Auf der einen Seite des Häkchens dämpft man die Saite durch ein untergeschobenes Tuch; auf der anderen Seite wird das Siegellacktröpfchen, und weiterhin ein beweglicher Steg angebracht, den man so lange verschiebt, bis man das Maximum der Stromstärke erhält.

Man erhält auf diese Weise ziemlich laute und lang anhaltende reine Töne, welche verschwinden, so wie man die Saite zwischen der Gabel und dem Stege mit dem Finger berührt und dadurch ihre Querschwingungen dämpft. Die Klangfarbe dieser einfachen Töne ist im Ganzen der der Stimmgabeltöne ähnlich, nur etwas dumpfer, dem *U* ähnlich, und wenn man ihre Höhe an einem Claviere zu bestimmen sucht, wird man leicht verleitet, sie eine Octave tiefer zu suchen, als sie wirklich liegen.

Eine zweite Methode, den Grundton der Stimmgabeln mit Ausschlufs ihrer Obertöne der Luft mitzutheilen, beruht auf der Wirkung resonirender Röhren. Die Röhren, welche ich anwendete, waren aus Pappe verfertigt, cylindrisch, an beiden Enden durch einen ebenen Boden geschlossen, von denen der eine in der Mitte eine runde

Compt. rend. XI, 15 und 810. (Diese Annalen LVII. 392 u. 397.) Seebeck im Repertorium der Physik VIII. 33 giebt auch die Gleichung für die Höhe der Töne. Es sey M die Masse der Belastung, m die der Saite, $l_{,}$ und $l_{,,}$ die Länge ihrer beiden Stücke, in welche sie durch die Belastung getheilt wird, L die Länge einer unbelasteten Saite von gleicher Art und Spannung, deren Grundton dem betreffenden Tone der beschwerten Saite gleich ist, so wird L gegeben durch die trascendente Gleichung:

$$\text{cotang}\,\frac{a\,l_{,}}{L} + \text{cotang}\,\frac{a\,l_{,,}}{L} = \frac{a\,M(l_{,}+l_{,,})}{m\,L}.$$

Digitized by Google

Oeffnung besafs. Ich gebe hier folgend ihre Maafse in Centimetern an, und die Töne, welche ich erhalten konnte, indem ich durch eine enge Röhre gegen ihre Mündung blies.

Gehörig zur Gabel.	Länge.	Durchmesser der Röhre.	Durchmesser der Oeffnung.	Töne.
b	17,3	5,3	1,1	b, des_3
d_1	17,1	4,0	1,0	d_1, des_3, h_3
f_1	14,3	4,0	1,1	f_1, e_3
b_1	13,2	4,1	1,8	b_1, fis_3

Da die Mündungen dieser Röhren keine scharfen Ränder hatten, war das Anblasen schwierig, und es gelang mir deshalb nur bei einer von ihnen den dritten Ton zu erhalten. Um die Lage dieses Tons in noch anderen Fällen zu bestimmen, verfertigte ich mir noch eine Röhre von ähnlicher Gestalt, die durch Ausziehen eines hölzernen Stempels verlängert werden konnte, und deren Mündung einen scharfen Rand hatte, so dafs das Anblasen leichter war. Sie hatte 3,8 Centimeter, ihre Oeffnung 1 Centimeter Durchmesser und konnte bis auf 28,5 Centimeter verlängert werden. Auch hier konnte ich nur bei den niederen Tönen den zweiten Oberton durch stärkeres Anblasen erreichen.

Länge der Röhre.	Töne.		
26	c_1	gis_2	fis_3
22	d_1	ais_2	gis_3
17	f_1	d_3	cis_4

Das Verhältnifs des zweiten zum dritten Tone ist in allen diesen Fällen das einer kleinen oder grofsen Septime, und wir dürfen ihn deshalb wohl in den Fällen, wo er nicht durch Anblasen hervorgebracht werden konnte, nach diesem Verhältnisse ergänzen.

Digitized by Google

Ich stelle jetzt die verschiedenen Töne, welche die zusammengehörigen Röhren und Gabeln geben, unter einander, wobei die nicht direct beobachteten Obertöne eingeklammert sind:

1) Gabel: b_1 b_2 g_3
Röhre: b_1 des_3 (h_3)

2) Gabel: d_1 d_2 ais_3
Röhre: d_1 des_3 h_3

3) Gabel: f_1 f_2 cis_4
Röhre: f_1 e_3 (d_4)

4) Gabel: b_1 b_2 f_4
Röhre: b_1 fis_3 (e_4)

5) Gabel: a_1 a_2 dis_4
Röhre: a_1 fis_3 e_4

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dafs die ersten Obertöne der Gabeln, welche die höhere Octave des Grundtons bilden, durch die Resonanz der Röhren nicht verstärkt werden können. Dagegen kommen die zweiten Obertöne der Gabeln und Röhren sich einige Male ziemlich nahe. Indessen ergab der Versuch, dafs die Uebereinstimmung doch nicht grofs genug war, um eine wesentliche Verstärkung jener Obertöne durch die Resonanz der Röhren zu bedingen, in denen sich wahrscheinlich die durch Anblasen schwer zu erzeugenden Töne überhaupt schwer bilden. Wenn man die Gabeln mit einem harten Körper anschlägt, hört man die höheren Obertöne, welche einer vermehrten Zahl von Knoten entsprechen, deutlich neben dem Grundtone; doch verklingen sie schnell. Bringt man dann die Gabel vor die Mündung ihrer Resonanzröhre, so schwillt ihr Grundton mächtig an, während keine Verstärkung des höheren Tones wahrzunehmen ist.

Insbesondere überzeugte ich mich noch, dafs die Röhren nicht im Stande sind die Octave ihres Grundtons durch Resonanz zu verstärken. Wenn ich die Gabel b_1 vor die

Digitized by Google

Oeffnung der Röhre *b* hielt, war nicht die geringste Verstärkung des Tones zu bemerken. Dagegen verstärkten die Röhren die Töne, welche von ihrem Grundton um einen halben oder ganzen Ton abwichen, noch ziemlich bedeutend. Die Röhre für b_1 war eben so gut für a_1 zu gebrauchen, und selbst as_1 wurde noch beträchtlich dadurch verstärkt.

Da die Resonanz der Röhren einen merklich stärkeren Ton gab, als die der Saiten, und die Gabeln in ihrer Verbindung mit den Röhren auch leichter zu handhaben waren, habe ich die meisten Versuche über Combinationstöne mit den Röhren angestellt.

Bei den Versuchen mufs man darauf achten, dafs die schwingenden Stimmgabeln nirgends Klirren erregen. Am besten hält man sie in den Händen. Will man sie fest hinstellen, so müssen sie in einer hölzernen Unterlage durch stark angezogene Schrauben befestigt seyn, und diese mufs auf Leder oder einer dicken Lage Papier stehen, nicht auf dem bloſsen Tische. Die klirrenden Töne, welche entstehen, wenn die Gabeln nicht ganz fest in ihrer hölzernen Unterlage sitzen, oder diese lose auf dem Tische steht, werden offenbar durch kleine Stöſse der betreffenden Körper gegen einander hervorgebracht, welche den Schwingungen der Gabel meist isochron sind. Daher ist der Klirrton meist gleich hoch, wie der Gabelton (zuweilen tiefer), aber da er nicht durch eine einfache Sinusbewegung hervorgebracht wird, hat er stark hervortretende Obertöne, welche ihm seinen spitzen Klang zu geben scheinen. Eben dieser Obertöne wegen, mufs das Klirren vermieden werden.

Mittels der mehrfach angeführten Gabeln und einer sechsten, deren Schwingungszahl zu der des *b* im Verhältnifs von 7 zu 4 stand, die also ein etwas tiefes as_1 gab und die ich durch aufgeklebte Wachsklümpchen bis auf g_1 erniedrigen konnte, waren folgende Combinationen von Tönen herzustellen, die ich hier folgend mit dem dabei gehörten Combinationstone angebe.

Digitized by Google

Primäre Töne.		Combinationston.	Schwingungsverhältnifs der primären Töne zu einander	Schwingungsverhältnifs des Combinationstons.
b	f_1	B	2 : 3	1
f_1	b_1	B	3 : 4	1
b	d_1	B_{-1}	4 : 5	1
d_1	f_1	B_{-1}	5 : 6	1
f_1	as_1	B_{-1}	6 : 7	1
as_1	b_1	B_{-1}	7 : 8	1
b	g_1	es	3 : 5	2
d_1	as_1	B	5 : 7	2
d_1	b_1	f	5 : 8	3
b	as_1	f	4 : 7	3

Ich war in allen diesen Fällen nicht im Stande, durch das Gehör das Vorhandenseyn anderer Combinationstöne zu erkennen, welche tiefer gewesen wären, als die primären Töne, während ich andrerseits bei je zwei Tönen von Orgelpfeifen, oder der Sirene oder der Violine sehr wohl im Stande war, Combinationstöne zweiter Ordnung wahrzunehmen. Indessen habe ich bei Orgelpfeifen und bei der Sirene kein Beispiel gefunden, wo nicht der Combinationston erster Ordnung bei Weitem der deutlichste gewesen wäre. Als Beispiele solcher Combinationstöne zweiter Ordnung, die ich hörte, führe ich an:

Neben den Tönen 4 und 5 den Ton $3 = 2.4 - 5$.
Neben den Tönen 5 und 7 den Ton $3 = 2.5 - 7$.
Neben den Tönen 5 und 8 den Ton $2 = 2.5 - 8$.
Neben den Tönen 3 und 5 den Ton $1 = 2.3 - 5$.

Die Violine, welche Tartini und Hällström anwendeten, scheint mir nach meinen eigenem Erfahrungen viel weniger zu den Untersuchungen über Combinationstöne geeignet zu seyn als die Orgelpfeifen und die Sirene. Ich hatte allerdings nur Gelegenheit, die Hülfe dilettirender Violinspieler in Anspruch zu nehmen, und kann daher nicht beurtheilen, ob eine künstlerische Vollendung der Bogenführung andere Resultate geben möchte. Die Combinations-

Digitized by Google

töne waren dabei in einer eigenthümlichen Weise inconstant, hörten sich heulend an, indem sie bald etwas höher, bald etwas tiefer wurden, was namentlich dann sehr entschieden der Fall war, wenn nicht zwei ganze Saiten angestrichen wurden, sondern eine derselben an das Griffbrett gedrückt und verkürzt wurde. Aufserdem pflegten auch schnell hinter einander verschiedene Combinationstöne zu wechseln. Der Grund davon liegt wohl darin, dafs durch den Bogen die Saite nicht ganz gleichmäfsig bewegt wird, sondern fortdauernd die Form ihrer Schwingung wechselt, so dafs ihre Obertöne in Bezug auf Stärke und auf die Gleichzeitigkeit oder Ungleichzeitigkeit ihrer Wellenberge und Wellenthäler vielfach variiren, so dafs die verschiedenen Combinationstöne des Grundtons und seiner Obertöne sich bald gegenseitig verstärken, bald durch Interferenz aufheben, und deshalb bald der eine bald der andere Combinationston stärker hervortritt. Was das Heulen des Combinationstons betrifft, so mufs man bedenken, dafs wenn die primären Töne nahe bei einander liegen, aufserordentlich kleine Schwankungen ihrer Höhe sehr merklich die Höhe des Combinationstons verändern können. Geben doch schon die Terzen, welche nach der gleichschwebenden Temperatur gestimmt sind, Combinationstöne, welche um einen halben Ton verändert sind. Das Verhältnifs des c_1 zum e_1 in der reinen Temperatur ist 100 : 125, in der gleichschwebenden 100 : 126. Ersteres giebt den Combinationston C von 25 Schwingungen, letzteres einen Ton von 26 Schwingungen. Das Verhältnifs dieser beiden Combinationstöne ist also nahe gleich dem eines kleinen halben Tons 24 : 25. Statt C erhalten wir daher bei der Stimmung nach gleichschwebender Temperatur nahehin *Cis*, und, wenn wir e_1 und g_1 angeben, statt desselben C vielmehr H_{-1}. Bei einem Instrumente mit starken, gleichmäfsig anhaltenden Tönen, z. B. einer Physharmonika, welches nach gleichschwebender Temperatur gestimmt ist, bilden deshalb auch diese Combinationstöne für den, der darauf zu achten gewöhnt ist, eine unangenehme Störung der Harmonie.

Digitized by Google

Wir entnehmen aus den angeführten Thatsachen das Resultat, dafs das menschliche Ohr Hällström's Combinationstöne zweiter Ordnung bei einfachen Tönen von der Stärke, wie sie unsere mit Resonanzröhren versehenen Stimmgabeln geben, nicht zu erkennen vermag, wohl aber bei solchen Tönen gleicher Stärke, welche, wie die der Orgelpfeifen, Sirenen, Violinen mit Obertönen verbunden sind. Wir dürfen daraus wohl den Schluſs ziehen, dafs wenn wir bei Tönen mittlerer Stärke Combinationstöne zweiter oder höherer Ordnung deutlich hören, diese durch die höheren Nebentöne der primären Töne erzeugt sind.

Andrerseits ist noch eine Erscheinung zu erwähnen, aus der wir vielleicht schlieſsen müssen, dafs auch bei den einfachen Tönen, wenn auch aufserordentlich schwach, Combinationstöne höherer Ordnung vorkommen. Es sind diefs die von Scheibler und Roeber untersuchten Schwebungen, welche bei nicht ganz reinen Consonanzen hörbar sind. Die Schwebungen sind in der That ein Mittel, durch welches man die Gegenwart sehr schwacher Töne oft besser erkennt als durch das Ohr.

Um das Intervall bb_1 meiner Stimmgabeln zu prüfen, habe ich mir eine Hülfsgabel gestimmt, welche vier Schwingungen weniger als b_1 in der Sekunde macht. Lasse ich die Gabel b_1 vor ihrer Resonanzröhre verklingen, und nähere der Röhre von Zeit zu Zeit die angeschlagene Hülfsgabel, so höre ich die Schwebungen noch zu einer Zeit, wo ich von dem Tone der verklingenden Gabel ohne dieses Hülfsmittel nichts mehr wahrnehmen kann. Wenn wir wie beim Lichte die Intensität des Schalls nach dem Quadrate der Schwingungsweite bestimmen, mufs in der That, wo zwei Schallwellenzüge von gleicher Stärke mit gleichen Phasen zusammen kommen, die Schwingungsweite verdoppelt, die Intensität vervierfacht werden. Wo entgegengesetzte Phasen zusammenfallen, wird die Intensität gleich Null. Nähern wir also die Hülfsgabel der Resonanzröhre so weit, dafs der Schall beider Gabeln die gleiche Stärke welche wir 1 nennen wollen, bekommt, so wechselt die In-

Digitized by Google

tensität des Tons zwischen 0 und 4, und dieser Wechsel kann also noch sehr wohl wahrnehmbar seyn, während die Intensität 1 schon nicht mehr wahrgenommen wird. Scheibler hat nun bekanntlich nachgewiesen, dafs die Zahl der Schwebungen, welche unrein gestimmte Octaven, Quinten, Quarten und Terzen geben, genau berechnet werden kann aus der Annahme, dafs dabei Combinationstöne verschiedener Ordnung von nahe gleicher Höhe mit einander interferiren. Läfst man diese Erklärungsweise von Scheibler zu, so würden die Schwebungen die Anwesenheit von Combinationstönen verrathen können, welche zu schwach sind, um ohne ihre Hülfe wahrgenommen zu werden. Ich habe deshalb Versuche über diese Schwebungen an den mit Resonanzröhren versehenen Gabeln gemacht. Verstimmen kann man sie leicht in beliebigem Grade, indem man Klümpchen Wachs an ihre Zinken klebt. So konnte ich die Schwebungen zweier Gabeln hören, welche eine schwach verstimmte Octave, Quinte, Quarte oder grofse Terz bilden. Aber während sie bei der Octave leicht und deutlich hörbar waren, zeigten sie sich bei jedem folgenden Intervalle schwächer und waren schon bei der grofsen Terz nur sehr schwer zu hören. Bei der kleinen Terz konnte ich die Schwebungen nicht mehr mit Bestimmtheit erkennen, ebenso wenig bei der kleinen Sexte.

Bei der unreinen Octave, deren Töne die Schwingungszahlen λ und $2\lambda+\delta$ haben mögen, ist es nach der Erklärung von Scheibler der Combinationston erster Ordnung $\lambda+\delta$, welcher mit dem Grundton λ Schwebungen von der Zahl δ hervorbringt.

Bei der unreinen Quinte, 2λ und $3\lambda+\delta$, ist es ein Combinationston erster Ordnung $\lambda+\delta$, welcher mit einem der zweiten Ordnung $2.(2\lambda)-(3\lambda+\delta)=\lambda-\delta$ Schwebungen von der Zahl 2δ hervorbringt.

Bei der unreinen Quarte 3λ und $4\lambda+\delta$ ist es ein Combinationston zweiter Ordnung $2(3\lambda)-(4\lambda+\delta)=2\lambda-\delta$ und ein solcher dritter Ordnung $2(4\lambda+\delta)-2(3\lambda)=2\lambda+2\delta$ welche 3δ Schwebungen hervorbringen.

Digitized by Google

Bei der unreinen grofsen Terz endlich 4λ und $5\lambda+\delta$ ist es ein Combinationston dritter Ordnung $2(5\lambda+\delta)-2(4\lambda)=2\lambda+2\delta$, und ein solcher vierter Ordnung $3(4\lambda)-2(5\lambda+\delta)=2\lambda-2\delta$, welche mit einander 4δ Schwebungen geben.

Auch Scheibler hat wahrgenommen, dafs die Schwebungen desto schwächer werden, einer je höheren Ordnung die Combinationstöne angehören, durch welche sie entstehen. Seiner Theorie gemäfs müfsten also Combinationstöne bis zur vierten Ordnung auch von einfachen Tönen erzeugt werden können. Scheibler hatte für seine Theorie nur die eine Bestätigung, welche in der genauen Uebereinstimmung der berechneten Zahl der Schwebungen mit der beobachteten lag. Ich hoffte noch eine zweite Bestätigung seiner Theorie gewinnen zu können, wenn ich auf die Höhe der als schwebend wahrgenommenen Töne achtete. In der That glaubte ich in allen Fällen die Töne schwebend zu hören, welche Scheibler's Theorie fordert, namentlich im Falle der unreinen Quarte f_1 b_1 den Combinationston zweiter Ordnung b, im Falle der unreinen grofsen Terz den Ton dritter Ordnung B mittels der Schwebungen wahrzunehmen. Doch stehe ich an, mich in diesem Falle auf die Aussagen meines Ohres fest zu verlassen, da es sehr schwierig ist, bei so aufserordentlich schwachen Tönen, die Octave, in der der Ton liegt, sicher zu bestimmen. Uebrigens lehrt auch eine vollständig durchgeführte Theorie dieser Schwebungen, dafs nicht blofs die von Scheibler als schwebend berechneten Töne Wechsel ihrer Stärke zeigen müssen, sondern schwächere Schwebungen auch bei den übrigen Combinationstönen anderer Ordnungen eintreten müssen.

Auch dadurch, dafs man dritte Töne daneben angiebt, kann man zuweilen Schwebungen hörbar machen, welche nicht durch Combinationstöne erster Ordnung, sondern nur durch solche höherer Ordnung erklärt werden können.

Wenn ich z. B. die einfachen Töne b und d_1 angab, und dazu auf dem Clavier f, welches nicht genau mit den beiden vorigen consonirte, so hörte ich sehr deutlich so-

Digitized by Google

wohl den Ton B_{-1} als den Ton f Schwebungen machen. Die ersteren erklären sich dadurch, dafs der erste Combinationston sowohl von f und b, wie von b und d_1, B_{-1} ist, und wenn das letztere Intervall nicht ganz rein ist, die beiden Combinationstöne nicht ganz übereinstimmen können, folglich Schwebungen geben müssen. Mit dem Ton f fällt aber kein Combinationston erster Ordnung zusammen, selbst wenn man die höheren Nebentöne von f hinzunimmt, wohl aber ist f ein Combinationston zweiter Ordnung von b und d_1. Dieses f wird dadurch, dafs man ein etwas verschiedenes f auf dem Claviere angiebt, und es dadurch in Schwebungen bringt, wahrnehmbar gemacht.

In derselben Weise konnte ich Schwebungen des zweiten Combinationstons b der kleinen Terz $d_1 f_1$ hörbar machen, wenn ich dieſs b auf dem Claviere angab. Daneben hörte man ebenfalls Schwebungen des B_{-1}.

Eben so konnte ich deutlich die Schwebungen des f hören, wenn ich das b_1 der Stimmgabeln durch aufgeklebtes Wachs verstimmte, und nun zunächst b und b_1, beide gleichmäfsig stark, ertönen liefs. Unter diesen Umständen hört man die Schwebungen wenig, welche die unreine Octave sonst deutlich hören läfst, wenn der tiefere Ton an Stärke überwiegt. Sobald man aber zu den Tönen b und b_1 noch d_1 angiebt, hört man sehr deutlich das f schweben. Dieses f ist der erste Combinationston von $d_1 b_1$ und der zweite von $b d_1$. Ein anderer erster Combinationston fällt damit nicht zusammen, der die Schwebungen verursachen könnte.

Wenn wir nun auch Scheibler's und Roeber's Theorie der Schwebungen, welche die Erscheinungen mit grofser Genauigkeit erklärt, als gültig betrachten, und aus dem Vorhandenseyn der entsprechenden Schwebungen schliefsen, dafs auch einfache Töne zur Bildung von Combinationstönen höherer Ordnung Veranlassung geben, so folgt daraus keineswegs, dafs bei den Beobachtungen des bloſsen Ohres, wo diese Töne nicht gehört werden konnten, ein Irrthum stattgefunden habe. Im Gegentheil, da die Schwe-

Digitized by Google

bungen, welche durch Combinationstöne höherer Ordnung veranlafst werden, in allen diesen Fällen aufserordentlich schwach sind, und andrerseits die Schwebungen ein so sehr viel ferneres Mittel der Wahrnehmung eines Tones abgeben, wird dadurch vielmehr bestätigt, dafs diese Combinationstöne durch das Ohr allein, namentlich neben anderen, sehr viel stärkeren Tönen, nicht wohl wahrgenommen werden konnten.

Als Resultat der bisherigen Untersuchung der tieferen Combinationstöne können wir aussprechen, dafs *einfache Töne nur solche tiefere Combinationstöne deutlich hören lassen, deren Schwingungszahl gleich der Differenz der Schwingungszahlen der primären Töne ist, und dafs, wenn Combinationstöne anderer Ordnung daneben existiren, diese zu schwach sind, um bei mäfsiger Stärke der primären Töne dem Ohre hörbar zu werden. Wenn bei zusammengesetzten Tönen Combinationstöne höherer Ordnung oft sehr deutlich auftreten, müssen wir diese daher für Combinationstöne der höheren Beitöne erklären.*

2. Ueber eine neue Art höherer Combinationstöne.

Aufser den bisher besprochenen Combinationstönen besteht noch eine zweite Klasse solcher Töne, welche, so viel ich finde, bisher noch niemals beobachtet worden zu seyn scheint, nämlich *Töne, deren Schwingungszahl gleich ist der Summe der primären Töne.* Ich werde diese neuen Töne mit dem Namen der *Summationstöne* bezeichnen, im Gegensatze zu den früher besprochenen und schon länger bekannten, welche wir *Differenztöne* nennen können, weil ihre Schwingungszahl der Differenz der Schwingungszahlen der primären oder ihrer combinirten Töne niederer Ordnung gleich ist. Ich wurde zuerst durch die theoretischen Entwickelungen, welche ich weiter unten geben werde, darauf aufmerksam, dafs solche Töne existiren möchten, und versuchte sie an den mit Resonanzröhren versehenen Stimmgabeln zu hören. Das gelang mir auch, aber nur sehr schwierig, weil die Töne der Stimmgabeln nur eine

Digitized by Google

mäfsige Stärke haben, und da die Combinationstöne überhaupt bei gröfserer Stärke der primären Töne deutlicher werden. Die Summationstöne sind nun schwächer als die Differenztöne erster Ordnung, und es gehört deshalb grofse Uebung und Aufmerksamkeit dazu, sie bei geringerer Stärke der primären Töne zu hören. Indessen gelang es mir doch mittels der Stimmgabeln folgende Töne dieser Art wahrzunehmen.

Primäre Töne.	Summationston.	Schwingungsverhältnifs der primären Töne.	Schwingungsverhältnifs des Summationstones.
b_2, f_1	d_2	2 : 3	5
f_1, b_1	as_2	3 : 4	7
b, d_1	c_2	4 : 5	9

Viel leichter sind sie zu hören, wenn man stärkere Schallquellen anwendet, auch braucht man hierbei die Obertöne der primären Töne nicht zu fürchten. Einmal kann der Summationston mit keinem Oberton der primären Töne zusammenfallen, wenn nicht einer der primären Töne selbst ein Oberton des andern ist. Denn wenn m und n die Schwingungszahlen der primären Töne sind, so kann die Schwingungszahl des Summationstons $m+n$ kein Multiplum von m oder n seyn, wenn nicht m selbst ein Multiplum von n, oder n ein solches von m ist. Zweitens ist auch keine Täuschung durch Differenztöne der höheren Obertöne zu fürchten, weil es leicht gelingt, die Summationstöne eben so stark oder stärker zu erhalten, als die ersten und stärksten Obertöne, so dafs sie jedenfalls viel stärker werden als die Differenztöne dieser letzteren.

Recht gut hört man die Summationstöne bei Orgelpfeifen, namentlich, wenn man das Ohr den beiden Mundstücken der Pfeifen nähert. Man gebe erst den höheren der beiden Töne an, welche man combiniren will; indem man dann den tieferen auch beginnen läfst, hört man einen noch höheren, den Summationston hinzukommen. Auch die Physharmonika läfst die Summationstöne gut hören,

Digitized by Google

wenn man starken Wind giebt. Von allen aber die beste Gelegenheit gewährt die von Dove [1]) beschriebene mehrstimmige Sirene, an welcher die Combinationstöne überhaupt so laut hervortreten, wie an keinem andern Instrumente. An ihr sind auch die Summationstöne so laut und auffallend, dafs sie gleichsam die Oberstimme des gehörten Accordes bilden, und sich auch ungeübten Ohren leicht bemerklich machen. Sie sind es auch, die die Accorde der Sirene häufig so rauh und mifstönend machen, weil sie meistens nicht in der Harmonie des Duraccords bleiben, wie diefs bei den Differenztönen der consonirenden Intervalle gewöhnlich der Fall ist.

Der Summationston der Octave, *C* und *c*, ist die Quinte des höheren Tons *g*. Selbst in diesem Falle, wo der zweite Oberton des *C* mit dem Summationstone zusammenfällt, kann man sich überzeugen, dafs ein Summationston da ist. Wenn man nämlich zuerst *C* angiebt, hört man anfangs schwach dessen zweiten Oberton *g*; sobald man nun aber daneben auch *c* angiebt, wird dieses *g* viel stärker als vorher, obgleich *c* keinen entsprechenden Oberton hat.

Neben der Quinte *CG* hört man, wie oben schon angegeben ist, die Decime des Grundtons, nämlich *e*. Es wird dadurch der Durdreiklang vollständig.

Zur grofsen Sexte *Ge* (3 : 5) kommt c_1 (8) die kleine Sexte des höheren Tons. Der Differenzton ist *C*; so wird auch hier durch die Combinationstöne der Duraccord ergänzt.

Zur Quarte *Gc* (3 : 4) kommt die etwas vertiefte kleine Septime *b* (7) des höheren Tones.

Zur grofsen Terz *CE* (4 : 5) kommt die None des Grundtons *d* (9), welche den Eindruck des Duraccordes schon erheblich stört, wenn sie deutlich gehört wird.

Zur kleinen Terz *EG* (5 : 6) kommt der Ton **11**, welcher zwischen *f* und *fis* liegt, und die Harmonie in sehr unangenehmer Weise stört.

Einen eben so unangenehmen Mifsklang giebt bei der

1) Diese Annalen Bd. LXXXII, S. 596.

Digitized by Google

kleinen Sexte *Ec* (5 und 8) der Summationston 13 zwischen *b* und *h*. Auf der mehrstimmigen Sirene, wo die Combinationstöne so stark hervortreten, sind deshalb die grofse und kleine Terz, die kleine Sexte und alle Accorde, in denen sie vorkommen, sehr mifstönig, während die Octave, Quinte, Quarte und grofse Sexte einen sehr reinen Wohlklang geben, der durch die hinzukommenden die Harmonie ausfüllenden Combinationstöne noch gewinnt. Ich bemerke hierbei, dafs die bei der Quarte vorkommende etwas vertiefte kleine Septime, deren Schwingungszahl zu der des Grundtons im Verhältnifs von 7 : 4 steht, dem Ohre durchaus den Eindruck einer Consonanz macht.

Endlich war ich noch im Stande neben den bisher erwähnten Summationstönen bei der Sirene Summationstöne zweiter Ordnung schwach aber deutlich zu hören. Sind p und q die Schwingungszahlen der primären Töne, so ist die Schwingungszahl dieses zweiten Summationstons $2p+q$. Ich konnte wahrnehmen neben zwei Sirenentönen vom Schwingungsverhältnifs

2 zu 3 den Ton $2.2+3=7$ und
» » $2.3+2=8$
3 » 4 » » $2.3+4=10$
5 » 6 » » $2.5+6=16$
4 » 5 » » $2.5+4=14$.

In jedem dieser Fälle hätten zwei Töne dieser Art, wie bei der Quinte gehört werden müssen, nämlich neben den Tönen 10, 16 und 14 noch 11, 17 und 13. Indessen ist es schwer die Aufmerksamkeit auf einen schwachen Ton zu lenken, der aufserhalb der musikalischen Tonleiter liegt, und dessen Höhe man sich nicht durch Auffassung einer bestimmten musikalischen Relation zu den übrigen Tönen zu fixiren weifs. Ich glaubte mitunter einen Augenblick die unharmonischen Töne zu hören, aber das Ohr lenkte immer so schnell wieder auf die nahe liegenden harmonischen ein, dafs ich mich der Höhe der ersteren nicht bestimmt versichern konnte.

Digitized by Google

3. Theorie der Combinationstöne.

Die bisher von Chladni[1]), Lagrange[2]), Th. Young[3]), Hällström und Roeber aufgestellten Ansichten über die Entstehung der Combinationstöne, obgleich sie sich in Einzelheiten unterscheiden, haben doch mehrere wesentliche Züge gemeinsam. Alle nehmen nämlich an, dafs eine ungestörte Superposition der Wellensysteme, welche den gleichzeitig erklingenden primären Tönen angehören, in der Luft und den schallleitenden Körpern überhaupt stattfinde, d. h. dafs bei gleichzeitig erklingenden Tönen die Bewegung jedes schwingenden Theilchens genau die Resultante derjenigen Bewegungen sey, welche jeder einzelne Ton für sich hervorrufen würde.

Wenn m und n zwei ganze Zahlen ohne gemeinschaftlichen Factor sind, und die Schwingungszahl des einen primären Tones mf, die des anderen nf ist, so wird die resultirende Luftbewegung periodisch, und die Zahl ihrer Perioden in der Sekunde wird gleich f seyn. Wir wissen nun, dafs eine jede regelmäfsig wiederkehrende periodische Bewegung der Luft, wenn die Zahl f der gleichen Perioden in der Sekunde grofs genug ist, in dem Ohre im Allgemeinen die Empfindung der Töne von f, $2f$, $3f$ u. s. w. Schwingungen, und zwar einiger oder aller von ihnen, hervorrufen kann. In der That gehören nun auch die Combinationstöne, welche man in einem solchen Falle hört, der Reihe der Töne von f, $2f$, $3f$ u. s. w. Schwingungen an. Wenn es sich nun aber weiter darum handelte zu bestimmen, welche von diesen Tönen, und wie stark die einzelnen, wirklich in einem gegebenen Falle gehört werden, so würde man vor allen Dingen haben suchen müssen, die Frage zu entscheiden, nach welchem Gesetze sich das Ohr eine solche periodische Luftbewegung in einzelne, einzelnen Tonempfindungen entsprechende, Theile zerlegt. Indessen hat man sich bei den Untersuchungen über Combinations-

1) Akustik, Leipzig 1802, S. 207.
2) *Misc. taurin. T. I, p.* 103 *bis* 105.
3) *Philos. Transact.* 1800, *T. I, p.* 130.

Digitized by Google

töne meist mit unbestimmteren Vorstellungen über die Rolle, welche das Ohr dabei spielt, begnügt, und erst später ist diese Frage, wenn auch nicht mit specieller Beziehung auf die Combinationstöne, Gegenstand des Streites zwischen G. S. Ohm und A. Seebeck gewesen. Sie ist offenbar von fundamentaler Wichtigkeit für die ganze Lehre von den Gehörempfindungen, und gerade die Erscheinungen der Combinationstöne schienen wichtige Entscheidungspunkte abgeben zu können.

G. S. Ohm [1]) hat bekanntlich eine bestimmte Annahme über die Art, wie das Ohr die periodischen Luftbewegungen in einzelne Töne zerlegt, aufgestellt, eine Annahme, die stillschweigend wohl schon vor ihm von den meisten mathematischen Physikern, die akustische Probleme behandelten, gemacht worden war. Er nimmt nämlich an, dafs das Ohr in seiner Empfindung die Luftbewegung genau eben so in einfache Schwingungsbewegungen (nach der oben S. 501 gegebenen Definition) zerlege, wie es der Mathematiker mittels der Sätze von Fourier in der Rechnung thut, und dafs das Ohr den einer jeden solchen einfachen Schwingungsbewegung entsprechenden Ton hört. Dieses von Ohm ausgesprochene Gesetz scheint mir in der That die aller auffallendste Bestätigung zu erhalten durch die Genauigkeit, mit welcher ein geübtes Ohr die theoretisch geforderten Töne zu hören im Stande ist. Ein auffallendes Beispiel, welches schon Th. Young [2]) besprochen hat, giebt die Bewegung der Saiten, deren Gesetze gut genug bekannt sind, um sie vollständig berechnen zu können. Wenn man eine Saite mit einem spitzen Stift seitwärts zieht, und dann von der Spitze abgleiten läfst, so dafs sie zu tönen anfängt, so kann man in dem Moment des Anfangs der Bewegung annehmen, dafs die Geschwindigkeit aller Theile der Saite gleich Null ist, ihre Gestalt aber aus zwei geraden Linien besteht, die an der Berührungsstelle einen Winkel bilden. Daraus berechnet

1) Diese Annalen Bd. LIX, S. 513.

2) *Phil. Transact.* 1800, *T. I*, *p.* 137.

Digitized by Google

sich dann die ganze Bewegung der Saite nach bekannten Regeln. Ist l die Länge der Seite, T die Schwingungsdauer, y die Elongation des um x von der Mitte entfernten Punktes der Saite zur Zeit t, so ist

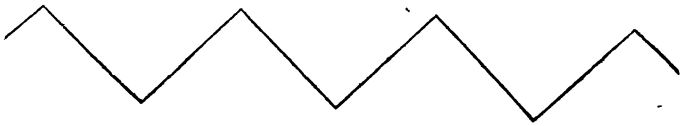
$$y = A\left\{\cos.\frac{\pi x}{l}\sin.\frac{2\pi t}{T} + \frac{1}{9}\cos.\frac{3\pi x}{l}\sin.\frac{6\pi t}{T} + \frac{1}{25}\cos.\frac{5\pi x}{l}\sin.\frac{10\pi t}{T} + \text{etc.}\right\}.$$

Wenn der Grundton tief ist, hört ein etwas geübtes Ohr alle in dieser Reihe enthaltenen Obertöne selbst bis zum elften Tone der Saite, entsprechend dem Gliede

$$\frac{A}{121}\cos\frac{11\pi x}{l}\sin\frac{22\pi t}{T},$$

dessen Amplitude nur der 121ste Theil von der des Grundtons ist. Nehmen wir an, die letztere sey ein halber Zoll in der Mitte der Saite, was bei hörbaren Tönen vielleicht vorkommen kann, so würde die Amplitude des elften Tones $\frac{1}{240}$ Linie, also dem Auge nicht mehr wahrnehmbar seyn. Das Ohr unterscheidet demnach in diesem Falle die kleinen Glieder, die in der Bewegung enthalten sind, genauer als das Auge. Man bedenke ferner, dafs es in diesem Falle gar keinen Sinn hat von einer Schwingung zu reden, deren Periode die Dauer von $\frac{1}{11}T$ hat, aufser insofern man die Bewegung in eine Fourier'sche Reihe auflöst. Denn in Wahrheit findet sich in der Gesammtbewegnng der einzelnen Saitenpunkte nichts, was in $\frac{1}{11}$ der Schwingungszeit periodisch wiederkehrte. Die Bewegung des Mittelpunkts der Saite wird nach Young als Function der Zeit durch eine Curve von der Form 1 dargestellt, die Bewegung

1.



eines jeden anderen Punktes der Saite durch eine Curve ähnlich 2.

2.



Digitized by Google

Erst wenn man die ersten neun Glieder der Fourier'schen Reihe von der Bewegung abgezogen hat, entsteht ein Rest der innerhalb einer Wellenlänge des Grundtons etwas von einer elfmaligen periodischen Wiederkehr ähnlicher Theile zeigt. Th. Young beweist ferner, dafs wenn man die Saite in einem der Knotenpunkte ihrer Obertöne anschlägt, das diesem Obertone entsprechende Glied der Fourier'schen Reihe wegfällt. In diesem Falle verschwindet auch dem Ohre der entsprechende Oberton, was wenigstens nicht regelmäfsig der Fall seyn könnte, wenn etwa das Ohr die Gesammtbewegung der Luft in andere periodische Glieder als die der Fourier'schen Reihe zerlegte.

Gegen die Annahme von Ohm hat A. Seebeck [1]) einen Streit geführt, der leider durch den Tod der beiden ausgezeichneten Physiker beendigt worden ist. Seine Einwände sind meist von der Schwierigkeit hergenommen, welche das Ohr findet, die theoretisch geforderten Obertöne wahrzunehmen, so wie davon, dafs in vielen Fällen ein Ton durch Verstärkung seiner Obertöne stärker wird.

Indessen glaube ich, dafs wenn man in diesem Falle genau unterscheidet, was der sinnlichen Empfindung des Hörnerven, und was der physischen Thätigkeit angehört, die von ihm gefundenen Schwierigkeiten verschwinden. Wir wissen, dafs fast alle unsere Tonwerkzeuge zusammengesetzte Töne erzeugen, in denen der einfache Grundton immer mehr oder weniger stark von gewissen Obertönen begleitet ist, meist aber so, dafs der Grundton an Stärke überwiegt. Wir beurtheilen deshalb auch die Höhe des ganzen zusammengesetzten Tones nur nach der Höhe des Grundtons. Im Sinne der Ohm'schen Theorie müssen wir vermuthen, dafs die Klangverschiedenheiten solcher Töne, welche nicht discontinuirliche Bestandtheile enthalten, von der verschiedenen Stärke ihrer Obertöne herrühren. Ich will mir deshalb hier erlauben, um die Begriffe schärfer

1) Ohm, diese Annalen Bd. LIX, S. 513; Bd. LXII, S. I. Seebeck, ebendaselbst Bd. LX, S. 449; Bd. LXIII, S. 353 und 368. Repert. d. Physik Bd. VIII, Abschn. XXI, S. 1.

Digitized by Google

herauszustellen, den zusammengesetzten Ton eines musikalischen Instruments *Klang* zu nennen, und den Namen des *Tones* nur auf einfache Töne anzuwenden. Ein *Klang* wäre danach also eigentlich ein Accord mit überwiegendem Grundton, seine Stärke würde gleich der Summe der Stärke der einzelnen in ihn eintretenden Töne seyn, seine Höhe gleich der Höhe seines Grundtons. Das Ohr ist nun gewöhnt, die Klänge der musikalischen Instrumente, der menschlichen Stimme u. s. w. immer in derselben Zusammensetzung wiederkehrend zu hören, so dafs sie ihm zu bestimmten und bekannten Sinneswahrnehmungen werden, über deren Zusammensetzung zu reflectiren es keine Veranlassung hat, eben so wenig, wie wir uns für gewöhnlich klar machen, dafs die sinnliche Anschauung eines körperlich ausgedehnten Gegenstandes aus zwei verschiedenen Netzhautbildern beider Augen zusammengesetzt ist. Wir beachten die Sinnesempfindungen im gewöhnlichen Gebrauche unserer Sinne ja überhaupt nur so weit, als sie uns dienen Gegenstände und Ereignisse der Aufsenwelt zu erkennen, und vernachlässigen, was dazu unnöthig ist, in solchem Grade, dafs eine besondere, oft schwierige Uebung der Aufmerksamkeit nöthig ist, um dergleichen wahrzunehmen. Ich erinnere an die Doppelbilder, die Erscheinungen des blinden Flecks. So ist uns ein gewisser zusammengesetzter Ton das ausreichende sinnliche Zeichen für die Anwesenheit eines gewissen tönenden Körpers, und insofern von Interesse. Die Art seiner Zusammensetzung dagegen interessirt erst den Physiker, und dieser mufs für die Wahrnehmung der Obertöne seine Aufmerksamkeit in ähnlicher Weise künstlich unterstützen, wie für die Wahrnehmung der Doppelbilder und des blinden Flecks. Ich finde, dafs für die Wahrnehmung der Obertöne keineswegs ein besonders geübtes musikalisches Gehör nöthig ist, denn es hören sie auch Personen von geringer musikalischer Uebung, wenn man nur passende Mittel anwendet, ihre Aufmerksamkeit auf den Ton zu lenken, der gehört werden soll. Ein geübtes musikalisches Ohr hat nur den Vorzug zu wissen, wie die

Digitized by Google

Octave, Duodecime u. s. w. des angegebenen Tones klingen mufs, und daher den betreffenden Ton ohne weitere Hülfe finden zu können. Sonst kann man sich helfen, wenn man kurz vorher den zu hörenden Oberton auf dem Klaviere angiebt. Bei aushaltenden Klängen ist es ein sehr vortheilhaftes Mittel, während sie erklingen, den Oberton auf dem Klaviere anzugeben und auf sein Verklingen zu achten. Existirt nun derselbe Ton in der angegebenen Klangmasse, so scheint der Klavierton nicht vollständig zu verklingen, sondern das Ohr wird von ihm unmittelbar auf den entsprechenden Oberton übergeleitet, und hält diesen für die Fortsetzung jenes. Nach dieser Methode hört man z. B. die Obertöne der Orgelpfeifen, der menschlichen Stimme, der Sirenentöne sehr gut.

Ein zusammengesetzter Klang erscheint uns also allerdings als eine einfache Sinnesempfindung, aber wir sind im Stande durch geeignete Leitung unserer Aufmerksamkeit verschiedene sinnliche Empfindungen in ihm zu entdecken, deren Verschmelzung und Vereinigung also, da sie durch die Aufmerksamkeit zu lösen ist, auch nicht durch die Thätigkeit des Nerven, sondern selbst nur durch physische Thätigkeit herbeigeführt seyn kann. Seebeck behauptet, dafs Ohm's Definition des Tones zu eng sey, dafs aufser der dem Grundton entsprechenden einfachen Wellenbewegung auch noch andere Glieder der Fourierschen Reihe die Empfindung des Grundtons verstärken könnten. Diefs erscheint ganz richtig, wenn er unter Ton das versteht, was wir eben mit dem Namen Klang bezeichnet haben, und was für die nur durch die Uebung des gewöhnlichen Lebens geschulte Aufmerksamkeit allerdings ein sinnliches Ganze ist, während die Ohm'sche Definition des Tons in der That das zu bezeichnen scheint, was in der Thätigkeit des Gehörnerven das einfachste Element ist [1]).

1) Ich bemerke hier noch, dafs in einzelnen von den Versuchen, die Seebeck in dieser Streitsache angestellt hat, wo er in eine Sirenenscheibe von zwei Seiten her angeblasen hat, die Berechtigung der von ihm ge-

Digitized by Google

Wenn wir nun Ohm's Definition des Tones auf die Entstehung der Combinationstöne anwenden, so ergiebt sich leicht, dafs ihr entsprechend Combinationstöne so lange gar nicht vorkommen können, als eine ungestörte Superposition der primären Tonwellen in der Luft stattfindet. Denn da jede periodische Function der Zeit nur in einer einzigen Weise durch eine Fourier'sche Reihe ausgedrückt werden kann, so kann auch die zusammengesetzte Luftbewegung mehrerer primärer Töne nur in dieselben einfachen Wellen wieder zerlegt werden, aus denen sie zusammengesetzt ist. Aber auch, wenn es gelänge, statt der von Ohm angenommenen Form der Luftbewegung für einen einfachen Ton eine andere bestimmte Form zu finden, welche die Phänomene der Obertöne genügend zu erklären zuliefse: auch dann würde doch immer die zusammengesetzte Luftbewegung vom Ohr nur wieder in dieselben den primären Tönen entsprechenden Glieder zu zerlegen seyn, aus denen sie entstanden war. Nehmen wir aber wie Seebeck an, dafs dem einfachen Tone viele verschiedene Formen der Luftbewegung entsprechen könnten, so würde es ganz unbestimmt bleiben, in welche Glieder das Ohr die durch zwei Töne erzeugte periodische Luftbewegung zerlegen. Bei einer solchen unbestimmten Annahme würde also wohl die allgemeine Möglichkeit offen gehalten werden, dafs das Ohr Combinationstöne hörte, deren Schwingungszahl dem gemeinschaftlichen Maafse der Schwingungszahlen der primären Töne gleich, oder ein Multiplum derselben wäre, indessen würde doch immer noch

zogenen Schlüsse zweifelhaft bleibt, weil die Schwingungsrichtung der Luftheilchen bei der Ankunft der Wellen am Ohre möglicher Weise eine ganz andere seyn konnte, als er voraussetzt, wie er denn selbst in seinem Streite mit Savart (diese Annalen Bd. LIX, S. 177, Bd. LXVII, S. 145, Bd. LXVIII, S. 465) nachgewiesen hat, dafs die Schwingungsrichtung sich ändert, wenn sich die Fortpflanzungsrichtung ändert. Er giebt den Wellen, welche durch Anblasen in entgegengesetzter Richtung erzeugt waren, entgegengesetzte Vorzeichen, während sie an einzelnen Stellen des Raums parallel geworden seyn konnten und gleiche Vorzeichen haben mufsten.

Digitized by Google

die Ursache zu finden seyn, welche das Ohr bestimmte, diesen oder jenen Ton wirklich zu hören. Aufserdem sehe ich nicht ein, wie diese Hypothese in Bezug auf irrationelle Tonverhältnisse zu anderen Folgerungen führen sollte, als die W. Weber daraus gezogen hat, wonach die angenäherten Verhältnisse der Kettenbrüche zu benutzen wären, um die Höhe der Combinationstöne zu finden. Aber gerade diese Folgerung stimmt nicht mit der Erfahrung überein.

Noch habe ich eine bestimmtere Annahme zu erwähnen, welche Young andeutet, und welche auch Hällström und Roeber benutzt haben; sie gründet sich auf die scheinbare Analogie der Stöfse zweier nahe gleich hoher Töne und der Combinationstöne. Die Zahl der Stöfse ist nämlich ebenso, wie die Schwingungszahl des Differenztones erster Ordnung, gleich der Differenz der Schwingungszahlen der primären Töne. Ist diese Differenz klein, so ist der Combinationston unhörbar tief, dagegen sind die Stöfse hörbar. Ist die Differenz grofs, so kann das Ohr die Zahl der Stöfse nicht mehr fassen, dagegen hört es den Combinationston. Die Stöfse entstehen bekanntlich dadurch, dafs die Wellensysteme zweier nicht genau gleich hoher Töne abwechselnd mit gleichen und entgegengesetzten Phasen zusammenfallen, und sich demgemäfs abwechselnd verstärken und schwächen. Jeder Stofs entspricht einer vorübergehenden Verstärkung der Luftvibrationen, umfafst also eine Reihe hin- und hergehender Bewegungen der Luftheilchen. Young nahm nun an, dafs solche Stöfse zweier schwebenden Töne ebenso wie die einfachen Luftstöfse z. B. der Sirene, wenn sie schnell genug einander folgen, dem Ohre die Empfindung eines Tones geben könnten, und solch ein Ton sey der Combinationston. Diese Hypothese scheint sich viele Freunde erworben zu haben. Aber abgesehen davon, dafs sie den Ursprung der Summationstöne nicht erklärt, und nicht erklärt, warum die Stöfse bei den allerleisesten, die Combinationstöne nur bei starken Tönen hörbar sind, so pafst sie ganz allein auf solche Fälle, wo die Differenz der

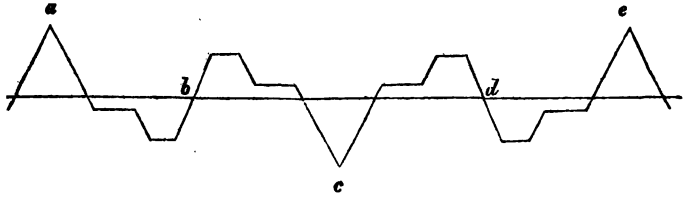
Digitized by Google

Schwingungszahlen klein ist gegen die Schwingungszahlen selbst.

Es kommt bei dieser Annahme doch wesentlich darauf an, dafs sich nach Ablauf jeder Schwingungsdauer des Combinationstons ähnliche Eindrücke, nämlich die eines verstärkten Tones, für das Ohr wiederholen sollen. Wenn ein Ton *A* nun 100 Schwingungen macht, während der andere *B* 101 ausführt, und im Anfang der Bewegung zwei positive Maxima von *A* und *B* zusammenfallen, so wird das 100te Maximum von *A* mit dem 101ten von *B* zusammenfallen, und ein Maximum von doppelter Stärke erzeugen, aber auch das 101, 102, 103te Maximum von *A* wird genau genug mit dem 102, 103, 104ten von *B* zusammenfallen, um nahe ebenso starke zusammengesetzte Maxima zu geben. Auch wird es für den Grad der Tonverstärkung gleichgültig seyn, ob die positiven Maxima nach 100 Schwingungen von *A* und 101 von *B*, oder die negativen Maxima nach $99\frac{1}{2}$ und $101\frac{1}{2}$ Schwingungen beziehlich von *A* und *B*, oder die Nullpunkte nach $99\frac{3}{4}$ und $100\frac{3}{4}$ Schwingungen es sind, die genau zusammenfallen. Immer wird die Stärke der doppelten Maxima und Minima, und die Gestalt des zusammengesetzten Wellenzuges fast genau dieselbe seyn; aber, und das ist wohl zu beachten, diese Aehnlichkeit entsteht nur daher, dafs die Differenz der Schwingungsdauer gegen diese selbst sehr klein ist.

Jetzt wollen wir die entgegengesetzte Annahme machen. Die Curve 3 stellt die Resultante zweier Wellenzüge von gleicher lebendiger Kraft vor, deren jeder eine Gestalt wie die Curve I S. 524 hat, und deren einer zwischen *a* und *e* drei, der andere sieben Schwingungen macht. Ihr Combinationston macht in derselben Zeit vier Schwingungen.

3.



Digitized by Google

Wenn wir also die Entfernung *ae* in vier gleiche Theile *ab*, *bc*, *cd*, *de* theilen, so müfsten zur Erzeugung des Combinationstons gleichartige Eindrücke auf das Ohr in folgenden Momenten hervorgebracht werden 1) durch die positiven gröfsten Maxima *a* und *e*; 2) durch den Nullpunkt der Curve *b*; 3) durch das negative Maximum *c*; 4) durch den Nullpunkt *d*. Hier kann von einer Aehnlichkeit dieser Curventheile keine Rede mehr seyn, und so scheint mir die gegebene Erklärung hier ihre Bedeutung zu verlieren. Man hat sie auf eine Eigenthümlichkeit der zusammengesetzten Wellenbewegung gegründet, welche unter den Umständen, wo Stöfse eintreten, bei verhältnifsmäfsig geringer Differenz der Schwingungszahlen stattfindet, aber gerade unter den Umständen, wo Combinationstöne eintreten, bei verhältnifsmäfsig grofser Differenz der Schwingungszahlen nicht mehr vorhanden ist.

Durch diese Ueberlegungen auf das Ungenügende der bisherigen Theorien aufmerksam gemacht, glaubte ich einen Fingerzeig, der auf den richtigen Weg führen konnte, in dem bisher wenig beobachteten Umstande zu entdecken, dafs die Combinationstöne nur bei starken primären Tönen auftreten, und ihre Intensität in einem viel schnelleren Verhältnisse zu wachsen scheint, als die der primären Töne. Danach glaubte ich vermuthen zu dürfen, dafs sie bei Wellenzügen von unendlich kleinen Amplituden, wie man theoretisch die Schallwellen gewöhnlich annimmt, nicht vorkommen möchten, sondern nur bei solchen von endlichen Amplituden.

Die daraus im Folgenden entwickelte Theorie führte mich auf die Entdeckung der Summationstöne, welche sowohl in auffallender Weise die Richtigkeit der neuen Theorie bestätigen, als auch eine von den früheren Theorien aus unerklärbare Erscheinung seyn möchten.

Während man bisher immer angenommen hat, dafs verschiedene Tonwellenzüge, welche gleichzeitig in der Luft oder einem andern elastischen Mittel erregt werden, sich einfach superponiren, ohne gegenseitig Einfluſs auf einan-

Digitized by Google

der zu haben, und man diese Annahme durch die bekannten Erfahrungen der Möglichkeit, gleichzeitig erklingende Töne verschiedener Instrumente oder menschlicher Stimmen, jede mit ihrer besonderen Tonhöhe und ihrer Klangfarbe, neben einander zu erkennen, hinreichend gerechtfertigt glaubte: so war doch andrerseits zu bedenken, dafs die theoretische Mechanik eine solche ungestörte Superposition nur für den Fall *unendlich kleiner* Schwingungen nachwies, während aus den Bewegungsgleichungen der Luft gleichzeitig ersehen werden konnte, dafs bei Wellenzügen von unendlicher Gröfse der Amplituden eine solche ungestörte Superposition nicht stattfinden kann. Die theoretische Untersuchung der letztgenannten Fälle ergab mir nun, dafs verschiedene einfache Schwingungsbewegungen eines elastischen Körpers sich ungestört superponiren, so lange die Amplituden der Schwingungen so klein sind, dafs die durch die Verschiebungen hervorgebrachten Bewegungskräfte diesen Verschiebungen selbst merklich proportional sind. *Wenn aber die Amplituden der Schwingungen so grofs werden, dafs die Quadrate der Verschiebungen einen merklichen Einfluſs auf die Gröfse der Bewegungskräfte erhalten, so entstehen neue Systeme einfacher Schwingungsbewegungen, deren Schwingungsdauer derjenigen der bekannten Combinationstöne entspricht.*

Der einfachste Fall ist der, wo wir nur die Bewegungen eines einzelnen beweglichen Massenpunkts zu betrachten haben, der durch elastische Kräfte in einer bestimmten Gleichgewichtslage festgehalten wird, und den Tonwellenzüge des umgebenden elastischen Mittels erschüttern. Es ist dieser Fall den Verhältnissen in unserem Ohre einigermafsen ähnlich. Der bewegliche Massenpunkt entspricht dem Stiele des Hammers, das Paukenfell einer elastischen Feder, die ihn in einer bestimmten Stellung festzuhalten sucht.

Die Masse des beweglichen Punktes sey m, seine Entfernung von der Gleichgewichtslage zur Zeit t sey x. Die Kraft k, welche ihn in die Gleichgewichtslage zurückzu-

Digitized by Google

führen strebt, sey abhängig nicht blos von der ersten, sondern auch von der zweiten Potenz der Elongation, also

$$k = ax + bx^2.$$

Aufserdem mögen zwei Schallwellenzüge den beweglichen Massenpunkt treffen, und auf ihn einen periodisch veränderlichen Druck $f\sin(pt)$ und $g\sin(qt+c)$ ausüben. Die Bewegungsgleichung des Massenpunktes ist alsdann:

$$-m\frac{d^2x}{dt^2} = ax + bx^2 + f\sin(pt) + g\sin(qt+c) \ldots . \quad 1)$$

Diese Gleichung kann man durch eine Reihe integriren, indem man darin setzt:

$$\left.\begin{aligned} x &= \varepsilon x_1 + \varepsilon^2 x_2 + \varepsilon^3 x_3 + \text{etc.} \ldots . \quad (2) \\ f &= \varepsilon f_1 \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \\ g &= \varepsilon g_1 \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \end{aligned}\right\} \quad (2_a)$$

und die mit gleichen Potenzen von ε multiplicirten Glieder einzeln gleich Null setzt. Also:

$$ax_1 + m\frac{d^2x_1}{dt^2} = -f_1\sin(pt) - g_1\sin(qt+c) \ldots . \quad (3_a)$$

$$ax_2 + m\frac{d^2x_2}{dt^2} = -bx_1^2 \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3_b)$$

$$ax_3 + m\frac{d^2x_3}{dt^2} = -2bx_1x_2 \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3_c)$$

etc.

Das vollständige Integral der Gleichung (3_a) ist:

$$x_1 = A\sin\left(t\sqrt{\frac{a}{m}} + h\right) + u\sin(pt) + v\sin(qt+c) \ldots \quad (5)$$

worin A und h die beiden Integrationsconstanten sind, u und v aber folgende Werthe haben:

$$u = \frac{f_1}{mp^2 - a} \text{ und } v = \frac{g_1}{mq^2 - a}.$$

Das erste Glied x_1 der Reihe 2 entspricht also drei Tönen, von denen der erste die Schwingungszahl $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a}{m}}$ hat, und dem eignen Tone des schwingenden Punktes entspricht. Dieser Ton, wenn er auch im Anfange der Bewegung vorhanden seyn möchte, erlöscht jedenfalls schnell.

Digitized by Google

Wir können also in unserem Falle A gleich Null setzen, und haben dann:

$$x_1 = u\sin(pt) + v\sin(qt+c) \quad . \quad . \quad (4)$$

Dieses erste Glied unserer Reihe läfst erkennen, dafs der schwingende Punkt zunächst die beiden erregenden Töne wiedergiebt. Dieses Glied würde das einzige der Reihe seyn, wenn die Kraft nicht vom Quadrat der Entfernung abhängig, also $b=0$, oder x so klein wäre, dafs bx^2 gegen ax vernachlässigt werden könnte. In diesem Gliede findet noch eine ungestörte Superposition der Schwingungen statt. Ihre Amplituden u und v fallen gleich grofs aus, gleichviel ob der andere Ton vorhanden ist oder nicht.

Setzt man den Werth x_1 aus der Gleichung 4 in 3, so erhält man:

$$\begin{aligned} ax_2 + m\frac{d^2x}{dt^2} &= -b\Big\{u^2\sin^2(pt) + v^2\sin^2(qt+c) \\ &\qquad + 2uv\sin(pt)\sin(qt+c)\Big\} \\ &= -b\Big\{\tfrac{1}{2}(u^2+v^2) - \tfrac{1}{2}u^2\cos(2pt) \\ &\qquad - \tfrac{1}{2}v^2\cos(2qt+2c) + uv\cos[(p-q)t-c] \\ &\qquad - uv\cos[(p+q)t+c]\Big\} . \end{aligned}$$

Das Integral dieser Gleichung ist folgendes, wenn man den eigenen Ton des schwingenden Punktes wieder fortläfst:

$$\begin{aligned} x_2 = -\frac{b}{2a}(u^2+v^2) &= \frac{bu^2}{2(4mp^2-a)}\cos)2pt \\ -\frac{bv^2}{2(4mq^2-a)}\cos 2(qt+c) &+ \frac{buv}{u(p-q)^2-a}\cos[(p-q)t-c] \\ &+ \frac{buv}{m(p+q)^2-a}\cos[(p+q)t+c] \quad . \quad . \quad . \quad (5). \end{aligned}$$

Das zweite Glied unserer Reihe liefert uns also Töne von den Schwingungszahlen $\frac{2p}{2\pi}$, $\frac{2q}{2\pi}$, $\frac{p-q}{2\pi}$ und $\frac{p+q}{2\pi}$. Die ersten beiden sind höhere Nebentöne der primären Töne $\frac{p}{2\pi}$ und $\frac{q}{2\pi}$, der dritte ist der Differenzton erster Ordnung, und der vierte der Summationston erster Ordnung. Die

Digitized by Google

Amplitude der beiden Combinationstöne enthält als Factor das Product uv der Amplituden der primären Töne. Sind die letzteren also sehr klein, so ist die Amplitude der Combinationstöne eine kleine Gröfse zweiter Dimension, und wachsen u und v gleichmäfsig, so wächst uv im quadratischen Verhältnisse. Daraus folgt mit der Erfahrung übereinstimmend, dafs bei sehr schwachen primären Tönen die Combinationstöne unhörbar seyn müssen, bei starken primären Tönen die letzteren dagegen in einem stärkeren Verhältnisse wachsen müssen.

Den eigenen Ton des schlaff gespannten Trommelfells in seiner Verbindung mit den trägen Massen der Gehörknöchelchen und des Labyrinthwassers dürfen wir wohl als ziemlich tief ansehen, so dafs, wenn wir unsere Rechnung auf den Trommelfellapparat anwenden wollen, folgen würde, dafs

$$\sqrt{\frac{a}{m}} < p - q < p + q$$

oder

$$a < m(p-q)^2 < m(p+q)^2$$

und

$$\frac{buv}{m(p-q)^2 - a} > \frac{buv}{m(p+q)^2 - a},$$

dafs also die Amplitude des Differenztones gröfser ist als die des Summationstons. Vernachlässigen wir die Gröfse a, so würden sich bei der Quinte die Amplituden der beiden Combinationstöne zu einander verhalten wie $(3+2)^2 : (3-2)^2 = 25:1$, bei der Quarte wie $49:1$, bei der Terz wie $81:1$. Wirklich finden wir, dieser Berechnung, entsprechend in der Erfahrung die Intensität des Summationstons stets sehr viel geringer als die des Differenztons.

Das dritte Glied der Reihe enthält die Töne, welche in 2π Sekunden $3p$, $3q$, $2p+q$, $2p-q$, $p+2q$, $p-2q$, p und q Schwingungen machen. Unter diesen sind die Töne $p \pm 2q$ und $q \pm 2p$ Combinationstöne zweiter Ordnung. Ihre Amplitude ist eine kleine Gröfse dritter Dimension. Ebenso läfst sich übersehen, dafs das $n$te Glied der Reihe Combinationstöne $n$ter Ordnung liefern wird, deren Amplitude eine kleine Gröfse $n$ter Dimension seyn wird.

Digitized by Google

Zu bemerken ist noch, dafs bei einem einzelnen schwingenden Massenpunkte das Quadrat der Elongationen nur dann Einflufs auf die Bewegungen haben kann, wenn er unsymmetrisch befestigt ist. Denn in der oben gemachten Annahme für die Gröfse der elastischen Kraft k, welche den Massenpunkt in seine Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt,

$$k = ax + bx^2$$

liegt *implicite* die Bedingung, dafs eine Verschiebung in Richtung der negativen x eine andere elastische Kraft hervorrufe, als eine solche in Richtung der positiven x.

Unter den Theilen im Ohre finden wir nun namentlich das Trommelfell in höchst unsymmetrischer Weise gebildet. Der Stiel des ersten Gehörknöchelchens, des Hammers, ist in dasselbe eingewachsen, und zieht es trichterförmig nach innen. Eben dieser zur Entstehung der Combinationstöne nothwendigen unsymmetrischen Bildung wegen glaube ich annehmen zu dürfen, dafs wenn im Ohre Combinationstöne entstehen, namentlich das Trommelfell dabei betheiligt sey. Die Asymmetrie des Ohres spricht sich auch deutlich aus bei Scheibler's Versuchen über die Schwingungen unrein gestimmter harmonischer Intervalle, welche Versuche, wie ich oben erwähnt habe, auch mit einfachen Tönen gelingen. Es läfst sich aus Scheibler's Bestimmungen der Zahl der Stöfse nachweisen, dafs zwei Schallwellenzüge verschiedene Empfindungen im Ohre erregen, wenn die Elongationen der Lufttheilchen in ihnen in entsprechenden Zeitpunkten gleiche Gröfse, aber entgegengesetzte Richtung haben.

Nimmt man z. B. zwei Gabeln, die genau eine Octave mit einander bilden, und verstimmt die höhere um so viel, dafs sie in der Sekunde eine Schwingung mehr macht als vorher, so hört man beim Zusammenklingen beider Gabeln in jeder Sekunde eine Schwebung. Diese Schwebung giebt sich dem Ohre mehr durch einen Wechsel der Klangfarbe, als durch wechselnde Stärke des Tons zu erkennen. Es klingt ungefähr wie 𝔘 — 𝔈 — 𝔘 — 𝔈 — 𝔘 — 𝔈 u. s. w. Während also die beiden zusammenklingenden Töne zu

Digitized by Google

Anfang und Ende der Sekunde einen gewissen sinnlichen Eindruck *A* hervorbringen, bringen sie in der Mitte der Sekunde einen anderen sinnnlichen Eindruck *B* hervor. Eine leicht anzustellende Untersuchung der Bewegungsform der Lufttheilchen zeigt nun, dafs der Eindruck *B* in der Mitte der Sekunde einer Form der Schallwellen entspricht, welche das negative Abbild derjenigen ist, die zu Anfang und zu Ende der Sekunde den Eindruck *A* hervorbringt. Fallen z. B. die positiven Maxima des höheren Wellenzuges zu Anfang und Ende der Sekunde abwechselnd auf die positiven und negativen Maxima des tieferen Wellenzuges, so sind es in der Mitte der Sekunde die negativen Maxima des ersten die mit den Maximis des zweiten zusammenfallen, und die zweite Wellencurve bekommt von einem negativen Maximum angefangen ganz dieselbe Gestalt aber entgegengesetzte Lage, wie die erste Wellencurve von einem positiven Maximum angefangen. Daraus geht also hervor, dafs das Ohr von entgegengesetzt gerichteten, aber gleich grofsen Luftbewegungen ungleich afficirt wird.

Aus der gegebenen Entwickelung ergiebt sich, dafs wir den Ursprung der Combinationstöne nicht nothwendig in der Empfindungsweise des Hörnerven zu suchen haben, sondern dafs bei zwei gleichzeitig erklingenden Tönen von gehöriger Stärke den Combinationstönen wirkliche Schwingungen des Trommelfells und der Gehörknöchelchen entsprechen können, welche von dem Nervenapparate in der gewöhnlichen Weise empfunden werden. Danach würden die Combinationstöne nicht eine blofs subjective Existenz haben, sondern würden auch objectiv, wenn auch zunächst nur in den schwingenden Theilen des Ohres selbst bestehen können.

Wir haben die gegebene mechanische Entwickelung zunächst auf die Bewegungen des Apparats der Trommelhöhle bezogen; indessen ist klar, dafs ähnliche Verhältnisse sich auch aufserhalb des Ohres müssen wiederholen können, dafs also auch den Combinationstönen entsprechende Schwingungen ganz unabhängig vom menschlichen

Digitized by Google

Ohre und aufserhalb desselben unter geeigneten Umständen müssen vorkommen können.

Wir haben ferner nur die Bewegung eines einzelnen von elastischen Kräften festgehaltenen Massenpunktes der Berechnung unterworfen; indessen kann man aus der Analogie leicht schliefsen, dafs ähnliches auch bei Systemen von Massenpunkten, zwischen denen elastische Kräfte wirksam sind, also in elastischen festen oder flüssigen Körpern wird vorkommen können. Die mathematische Untersuchung der nicht unendlich kleinen Schwingungen elastischer Körper ist jedoch sehr weitläufig, und da ich bisher noch über keine Versuche zu berichten habe, zu deren Verständnifs eine ausführliche Kenntnifs der Theorie nothwendig wäre, so möge es hier genügen, anzuführen, was mich die theoretische Untersuchung der Bewegung der Luft in dieser Beziehung gelehrt hat.

Bei der mathematischen Untersuchung über die Schallbewegung in der Luft berücksichtigt man in der Regel nur die Glieder der Gleichungen, welche die ersten Potenzen der Elongationen der Lufttheilchen enthalten und vernachlässigt die höheren Potenzen derselben. Behält man auch die Glieder bei, welche die zweiten Potenzen der Elongationen enthalten, so findet man folgendes:

1) Jeder Punkt der Luftmasse, in welchem die Schwingungen, die einem einzelnen der angegebenen primären Töne angehören, heftig genug werden, wird Centrum von neuen secundären Wellensystemen, welche den harmonischen Obertönen des betreffenden Tones entsprechen.

2) Jeder Punkt der Luftmasse, wo die Schwingungen beider primär angegebenen Töne gleichzeitig hinreichende Gröfse erreichen, wird das Centrum neuer secundärer Wellensysteme, die den Combinationstönen entsprechen, und zwar entstehen daselbst sowohl Differenz- als Summationstöne, erster und höherer Ordnungen.

Wir werden die Bildung von Combinationstönen in der Luftmasse also namentlich dann zu erwarten haben, wenn die Centra der beiden primären Tonwellensysteme

Digitized by Google

nahe an einander liegen, so dafs die zwischenliegende Luftmasse gleichzeitig von beiden Tönen heftig erschüttert wird.

Es ist möglich die objective Existenz von Combinationstönen durch das Mitschwingen dünner Membranen nachzuweisen. Aber nur bei der mehrstimmigen Sirene fand ich bisher die Combinationstöne stark genug für diesen Zweck. Ich spannte über die eine Oeffnung einer cylindrischen Röhre von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser eine dünne Kautschukmembran. Das andere Ende der Röhre war durch einen Deckel mit engerer Oeffnung verschlossen. Wenn man gegen die Ränder dieser Oeffnung blies, konnte man verschiedene Töne erzeugen, wobei die Membran aufgestreuten Sand in verschiedene Klangfiguren ordnete. Der Grundton war e_1; wenn er angegeben wurde, sammelte sich aller Sand am Rande der Membran. Ich brachte nun die Mündung des Rohrs über die Scheibe der mehrstimmigen Sirene, während die Membran nach oben gewendet, und mit Sand bestreut war, und blies dann die Sirene an, so dafs diese allmählich immer schneller rotirte und Töne von wachsender Höhe gab, wobei ich zwei Löcherreihen öffnete. Zuerst tritt alsdann eine Bewegung des Sandes ein, wenn der höhere der beiden angegebenen Töne bis e gestiegen ist, so dafs der erste höhere Nebenton des e mit dem Tone der Membran zusammenstimmt. Bei weiter steigender Geschwindigkeit der Sirenenscheibe kam die Membran wieder zur Ruhe, und gerieth zum zweiten Male, und zwar in stärkere Bewegung, wenn der Summationston beider Töne bis e_1 gestiegen war. Vermittels der Sandfigur konnte man controliren, dafs die Membran in der That im Tone e_1 mitschwang. Auch stimmt der Summationston niemals mit einem der höheren Nebentöne der primären Töne überein, wenn nicht der eine primäre Ton selbst ein höherer Nebenton des andern ist. Es blieb also kein Zweifel, dafs die Membran durch den Summationston in Schwingung versetzt wurde, und dafs dieser Ton also objectiv vorhanden war.

Digitized by Google

Es möge hier genügen, durch einen Versuch das Factum festgestellt zu haben, dafs Combinationstöne unabhängig vom menschlichen Ohre entstehen können. Einen anderen Nachweis derselben Thatsache, der in mancher Beziehung noch lehrreicher ist, habe ich mittels einer eigenthümlichen Form der Sirene erhalten. Das neue Instrument und die damit auszuführenden Versuche behalte ich mir indessen vor in einem anderen Aufsatze im Zusammenhange zu beschreiben.

II. *Neue Beobachtungen und Versuche über eine eigenthümliche, noch wenig bekannte Reactionsthätigkeit des menschlichen Auges;* vom *Dr. J. J. Oppel.*

Auf einer Schweizerreise begriffen, wanderte ich am Abende des 13. Juli 1853 von dem westlichen Ende der Stadt *Schaffhausen* aus am rechten Ufer des Rheins hinab nach dem kaum eine kleine Stunde entfernten Dörfchen *Neuhausen,* um das allbekannte und vielgepriesene Wunderwerk der Gegend, den Rheinfall, in Augenschein zu nehmen.

Gleich beim Austritte aus der Stadt, oder vielmehr noch bei den letzten zu ihr gehörigen Landhäusern und Gärten, wo man den Flufs unmittelbar zur Linken hat, fesseln den Blick des Wanderers die mächtig brausenden und schäumenden *Stromschwellen,* — von den Anwohnern die *„Lechen»* (Lächen?) genannt, — die, durch zackige, bis zur Wasserfläche emporreichende Felsblöcke hervorgerufen, den Lauf des Stromes beunruhigen, und bei günstigem Wasserstande durch ihren in der That schon recht imposanten Anblick gleichsam auf das grofsartigere Schauspiel bei Neuhausen und Lauffen vorbereiten.

Feuerflammen, Wasserfälle, Meereswogen bieten durch

Digitized by Google

ihre nimmer rastende Beweglichkeit dem Auge des Menschen, welches sich ja vorzugsweise zum Lebendigen hingezogen fühlt, ein leicht zugängliches, recht zu Tage liegendes Analogon von Thätigkeit und *Leben* in der unorganischen Natur, und darin liegt auch ohne Zweifel die Grundursache des eigenthümlichen, durch die Kunst nie nachzuahmenden *Reizes*, den die Betrachtung jener einfachen Naturerscheinungen gewährt, und durch welchen sie das nicht zu sättigende Auge ohne Vergleich länger zu fesseln vermag, als der Anblick eines noch so reizenden und erhabenen, aber unbeweglich starren Bildes. So hatten auch wir eine gute Weile an der das Ufer einfassenden Balustrade gestanden und dem stürmischen Wogen der Wassermassen zugesehen, als mich mein Begleiter, eben im Begriffe, die unterbrochene Wanderung fortzusetzen, auf eine seltsame Bewegung des *Erdbodens dicht vor unsern Füfsen* aufmerksam machte. Ich blickte hin und war in der That überrascht, den Sand und die kleinen Steinchen, welche unsern vollkommen wagrechten und ebenen Pfad bedeckten, in lebhafter, unruhiger Bewegung von der Rechten zur Linken dem Ufer des Flusses zueilen zu sehen. Die Bewegung erstreckte sich auf einen Streifen von nur einigen Zollen in der Breite und einigen Fufsen in der Länge, war jedoch nach allen Seiten hin nicht scharf abgegränzt, sondern gleichsam verlierend, so dafs sich die *mittleren* Theile des erwähnten Streifens rascher zu bewegen schienen, als die Ränder und die beiden Enden desselben. Dabei bemerkte das Auge sehr bald, dafs, der anscheinenden Eile ungeachtet, die einzelnen Steinchen und Erdschollen eigentlich nicht vom Platze kamen und namentlich auch ihre relative Lage nicht merklich veränderten, so dafs es fast aussah, als würden sie von einem Maulwurfe, oder einem ähnlichen darunter befindlichen Thiere beunruhigt, dessen Weg dem Flusse zugewendet sey; — ein Gedanke, dem wir wirklich auf einen flüchtigen Augenblick Raum gaben. Es genügten indefs wenige Sekunden zur Feststellung der Ueberzeugung, dafs hier eine blofse

Digitized by Google

optische Täuschung obwalte, ohne Zweifel veranlafst durch die unmittelbar vorhergegangene andauernde Betrachtung des bewegten Wassers.

Wir wiederholten den Versuch sofort noch einige Male mit gleich günstigem Erfolge. Als wir z. B., nach abermaliger längerer Betrachtung jener Stromschnellen den Kopf umwendend, die fensterreiche Façade eines zu unserer Rechten befindlichen Gartenhauses anblickten, schien sich die mittlere Fensterreihe (die des ersten Stockes) ziemlich rasch von der rechten nach der linken Hand zu verschieben, während die des Erdgeschosses und des zweiten Stockes ruhig blieb, nicht anders, als ob die diese Fensterreihen verbindende Wand des Hauses aus einem lederartig dehnbaren Stoffe bestände, welcher, oben und unten festgehalten, in seinem mittleren Theile durch irgend eine unsichtbare Macht nach der Linken fortgezogen würde. Dasselbe zeigte sich an den sonst ganz ruhigen Wölkchen des Horizontes und an mancherlei andern Gegenständen, auf welche wir die Blicke lenkten. Doch dauerte die scheinbare Bewegung immer nur einige Sekunden lebhaft fort, und verschwand, nachdem sie *ganz allmählich* langsamer und unmerklicher geworden.

Es lag auf der Hand, dafs hier eine entoptische Erscheinung (im weiteren Sinne dieses Ausdrucks) vorliege, die im Allgeinen als eine *Reactionsthätigkeit des Auges in Bezug auf bewegte Netzhautbilder* bezeichnet werden kann, und vermöge welcher dasselbe, wenn es eine Zeit lang dem Eindrucke eines solchen in beharrlicher, gleichartiger Bewegung begriffenen Bildes ausgesetzt gewesen, den unmittelbar darauf wahrgenommenen *ruhenden* Bildern eine *Bewegung im entgegengesetzten Sinne* ertheilt, — so dafs die Erscheinung vollkommen analog derjenigen wäre, welche in Bezug auf Farbenempfindung die bekannten complementar gefärbten Spectra oder Nachbilder, desgleichen die Lichtcontraste in Bezug auf Qualität und Intensität der Strahlen darbieten, und dieselbe demnach in die grofse Klasse der auch bei den Empfindungen des Gehörorgans, wie über-

Digitized by Google

haupt bei allen sinnlichen Wahrnehmungen vorkommenden *Contrastwirkungen* zu rechnen ist [1]).

Wir unterliefsen nicht, die Beobachtung noch auf derselben Reise bei jeder ihr günstigen Gelegenheit zu wiederholen und zu prüfen. So betrachteten wir unter Anderm noch an demselben Abende eine Weile ruhig die

1) Es fiel mir dabei sogleich eine bereits in den dreifsiger Jahren in unserm hiesigen physikalischen Vereine zur Sprache gebrachte, aber freilich, wie es scheint, später nicht bewährte eigenthümliche Beobachtung eines der thätigsten und geistreichsten Mitglieder dieses Vereins, des durch seine Forschungen auf dem Gebiete der strömenden Elektricität bekannten verstorbenen Professors Dr. Neeff ein, die sich, wie Derselbe sich damals ausdrückte, »auf die Entdeckung *complementarer Figuren* in dem Sinne, wie es *complementare Farben* gebe«, bezog. Neeff wollte nämlich damals die Beobachtung gemacht haben, dafs, wenn er das Auge eine Zeit lang ruhig auf die das Licht seiner Lampe reflectirenden, wellenförmig erhöhten und vertieften Streifen einer *glänzenden Metallplatte* (wohl ohne Zweifel seiner neben ihm stehenden goldnen Tabaksdose) und dann plötzlich auf eine wenig beleuchtete Stelle des Tisches richtete, das dadurch im Auge hervorgerufene Spectrum im *entgegengesetzten* Sinne, d. h. *rechtwinklich* zu den vorher betrachteten Lichtlinien, *gestreift erscheine.* Ich erinnere mich deutlich, dafs ich bereits damals die mich in hohem Grade interessirende Beobachtung auf alle erdenklichen Weisen, *aber stets ohne Erfolg*, zu wiederholen versuchte, dafs vielmehr die Streifen des Spectrums (welches ich bei der grofsen Empfindlichkeit meiner Augen von jedem Jalousieladen, ja sogar von Notenlinien hervorzurufen vermochte) stets genau *dieselbe* Lage hatten, wie die des betrachteten Gegenstandes, — so dafs ich mir die Möglichkeit dachte, der sonst so scharfsichtige Beobachter könne vielleicht gar, indem er erst die etwa zu seiner Linken neben ihm stehende Metallfläche und dann die zur Rechten befindliche Fläche des Tisches betrachtete, die dabei unvermeidliche *Wendung seines Kopfes* (welche ziemlich 90° betragen mochte) übersehen haben, — ich mich aber doch damals, als junger Mensch, der eben erst im Begriffe stand, die Universität zu beziehen, nicht berufen hielt, einer wissenschaftlichen Autorität, wie Neeff war, zu widersprechen. Freilich wollte Dieser den Versuch auf mannichfache Weisen *modificirt*, namentlich auch, wie er sich ausdrückte, durch Betrachtung einer einzigen intensiven Lichtlinie »*simplificirt*«, — und dabei stets das gleiche Resultat gefunden haben: — doch scheint er, da der Sache meines Wissens nirgends mehr Erwähnung geschehen, späterhin selbst davon zurückgekommen zu seyn.

Digitized by Google

herabstürzenden Wasser des berühmten Rheinfalls selbst, und sahen dann, den Blick auf das gegenüber liegende Schlöfschen *Lauffen* richtend, dessen Fenster sich in schräger, etwas gebogener Linie eine Zeit lang *in die Höhe winden*. Ob die ursprüngliche (*anregende*) Bewegung eine wirkliche, oder nur scheinbare gewesen, macht, wie anderwärts, und wie auch hier vorauszusehen, im Erfolge keinen Unterschied. Als wir z. B. in der Kajüte des Dampfbootes, welches uns von Schaffhausen nach Friedrichshafen brachte, an der schmalen, flufsartigen Stelle des Bodensees bei Constanz, durchs Fenster die scheinbar rasch vorüberlaufenden Gegenstände des benachbarten Ufers, und gleich darauf irgend eine Stelle des vor uns befindlichen Tisches fixirten, schienen sich die Adern des Holzes deutlich, wie wenn der Tisch mit einer dehnbaren Haut bedeckt wäre, eine Weile in entgegengesetztem Sinne zu verschieben. Doch wollte z. B. die entsprechende Beobachtung im *Eisenbahnwagen* zwischen Basel und Heidelberg uns *nicht* gelingen, wohl ohne Zweifel, weil dem Auge durch die fortwährenden Erschütterungen des Wagens das erforderliche ruhige, ich möchte sagen *regungslose* Fixiren eines Punktes zu sehr erschwert ward.

Es stellten sich nämlich überhaupt in Folge der erwähnten, wie der später von mir angestellten Beobachtungen *folgende sechs Bedingungen* als zum sicheren Gelingen des Versuchs unerläfslich heraus:

1) Die betrachtete Bewegung mufs gleichmäfsig und in gleicher Richtung andauern;

2) Sie mufs im Ganzen eine ziemlich schnelle, darf jedoch *nicht so rasch* seyn, dafs sie dem Auge das Unterscheiden der einzelnen bewegten Punkte unmöglich macht; — (was natürlich nicht von der absoluten, sondern nur von der *Winkelgeschwindigkeit* in Bezug auf die Stellung des Auges, also auch namentlich von der *Entfernung* der Letzteren von dem bewegten Gegenstande abhängt);

3) Sie mufs eine gute Weile, — d. h. durchschnittlich wohl *eine Minute* lang, im Allgemeinen bis *beinahe* zur Er-

Digitized by Google

müdung des Auges (welche Dauer freilich für verschiedene Augen ziemlich verschieden seyn wird) betrachtet werden;

4) Das Auge mufs dabei, so wie beim darauffolgenden Fixiren eines ruhenden Bildes, *selbst in (relativer) Ruhe*, und darf namentlich nicht durch zufällige Bewegungen des Körpers oder Kopfes unregelmäfsig erschüttert seyn;

5) Der zu fixirende ruhige Gegenstand mufs eine durch Abwechselung der Farben oder der Schattirung seiner Theile *mannichfach modificirte Oberfläche* darbieten, (wie diefs durch das Beispiel der Steinchen, Grashalme und sonstigen Ungleichheiten eines Weges, oder der von Fenstern, Thüren etc. unterbrochenen Wand eines Hauses, oder der bald helleren, bald dunkleren Adern einer Holzfläche etc. hinlänglich erläutert wird: — er darf nicht eine gleichförmige, zusammenhängende, aus ununterscheidbaren Theilen bestehende Fläche bilden);

6) Sowohl beim Betrachten des bewegten, wie des ruhenden Bildes mufs das Auge unverrückt *einen bestimmten Punkt* fixiren, und darf sich also namentlich nicht verleiten lassen, im ersteren Falle der Bewegung mehr oder minder *zu folgen*, oder den Umrissen des bewegten Bildes entlang hin und her zu schweifen.

In dem nothwendigen Zusammentreffen dieser Bedingungen, und *namentlich* in der letzerwähnten, — deren Erfüllung uns bei der ursprünglichen Wahrnehmung zu Schaffhausen durch einzelne hevorragende Felszacken, oder sich stets an gleicher Stelle von Neuem bildende Schaumgipfel der Wogen *zufällig* erleichtert war, — liegt ohne Zweifel die Ursache, dafs die an sich so leicht zu machende Beobachtung, — die wir für eine ganz *neue* hielten, obgleich sie diefs, wie ich aus einem Aufsatze von Plateau (Diese Annal. Bd. LXXX (1850) S. 290 später ersah, nicht ist, — nicht ohne Vergleich *häufiger gemacht wird* und im Ganzen noch so wenig bekannt zu seyn scheint (wie sie denn Allen, denen ich sie mündlich mittheilte, neu war und auch in den physikalischen Handbüchern nicht erwähnt zu werden pflegt).

Digitized by Google

Ich überzeugte mich indessen später, dafs sich die Gelegenheit zu der fraglichen Beobachtung nicht so gar selten findet. So wiederholte ich dieselbe, beispielsweise, mehrmals bei dem Eisgange unseres Flusses (des Mains), indem ich das Auge standhaft auf irgend einen zwischen den treibenden Eisschollen sichtbaren unbeweglichen Punkt (auf die Spitze einer kleinen Insel oder eines Eisbrechers der Brücke etc.) richtete. Ein andermal rief ich dieselbe Augentäuschung dadurch hervor, dafs ich, in gleichmäfsig raschem Schritte einen durch Getreideäcker führenden Pfad verfolgend, während des Gehens den Blick eine Zeit lang in unveränderter Richtung festhielt und die Aehren oder Halme der benachbarten Saatfelder gleichsam an ihm vorüberlaufen liefs. Das Festhalten der Richtung des Auges ist freilich in diesem Falle ohne irgend eine *äufsere* Beihülfe nicht ganz leicht; — doch bietet sich eine solche z. B. in dem über der betrachteten Landschaft aufgehenden Monde, dessen Bild gleichsam die Spitzen der Halme streift, oder auch in dem am fernen Horizonte mäfsig emporragenden Gipfel eines Berges, den man nur recht fest ins Auge zu fassen braucht, um dann beim plötzlichen *Stillstehen* und Betrachten einer bestimmten Stelle des Bodens die scheinbare Bewegung des Letzteren aufs Unzweideutigste wahrzunehmen.

Nachdem ich so durch wiederholte Beobachtungen der beschriebenen Art die wesentlichen Erfordernisse zum Gelingen des Versuchs erkannt zu haben glaubte, war ich auf die Construction einer *Vorrichtung* bedacht, welche geeignet wäre, die Erscheinung jederzeit nach Willkühr hervortreten zu lassen.

Ich liefs mir in der Werkstatt des hiesigen geschickten Mechanikers Hrn. August Fritz einen Apparat anfertigen, der nach einigen, zum Theil von dem genannten Techniker selbst an die Hand gegebenen zweckmäfsigen Abänderungen, den gestellten Forderungen aufs Vollständigste entsprach (und dem ich einstweilen den Namen eines *Antirrheoskops* beilegte).

Digitized by Google

Die Einrichtung desselben, deren Beschreibung ich hier noch in möglichster Kürze beifügen will, ist so getroffen, dafs mittels derselben sowohl eine wirkliche, als auch blofs scheinbare Fortbewegung zur Erregung der fraglichen Reactionsfähigkeit des Auges benutzt werden kann.

Ein etwa $2\frac{1}{2}'$ langes und $1\frac{1}{4}'$ breites starkes Brett bildet die Basis eines etwa 13″ hohen, soliden Gestells oder Rahmens, dessen beide, auf den kürzeren Rändern des Brettes stehende, senkrechte Seitenstücke die horizontalen Drehungsaxen von *fünf Walzen* tragen. Letztere werden mittels der an ihrem einen Ende auf gleicher Axe befestigten Rollen oder Scheiben durch das keilförmige Eingreifen eines gröfseren Rades (ohne Zähne), dessen gleichfalls horizontale Drehungsaxe von dem einen jener Seitenstücke des Rahmens getragen wird, und dessen Durchmesser etwa $10\frac{1}{2}''$ beträgt, in parallele oder gleichgerichtete Umdrehung versetzt. Die fünf Walzen sind aufsen mit weifsem Papier bezogen und tragen auf dessen Oberfläche je zwei mit schwarzer, nicht glänzender Farbe (z. B. mit Tusche) gezeichnete *Spiralen* von je $2\frac{1}{2}$ Windungen, so dafs die der einen Spirale sich parallel zwischen denen der andern hindurchziehen, und alle Windungen oder Schraubengänge gleichweit von einander abstehen. Es besteht überdiefs eine jede der beiden erwähnten Schraubenlinien wieder aus *drei* Streifen, von denen der mittlere eine Breite (oder »Höhe«) von etwa $1\frac{1}{2}''$, und die beiden äufseren, von jenem durch einen $\frac{1}{2}''$ breiten weifsen Zwischenraum getrennten, eine Höhe von $\frac{1}{2}''$ haben, während *der* weifse Zwischenraum, welcher einen dieser dreifachen schwarzen Streifen vom nächstfolgenden trennt, wiederum $1\frac{1}{2}''$ mifst; — so dafs die ganze Zeichnung ebenso gut als eine *weifse* auf *schwarzem* Grunde, wie als eine schwarze auf weifsem Grunde betrachtet werden kann, und beide sich einander völlig gleichen. Die Walzen selbst liegen so dicht an einander, dafs sich ihre Oberflächen *beinahe* berühren: doch mufs, wegen der beabsichtigten gleichzeitigen und gleichgerichteten Umdrehung, jede *wirkliche* Berührung vermieden

Digitized by Google

werden, und die Cylinderfläche daher in der Richtung der Axe durchaus *geradlinig* seyn — und *bleiben*, weshalb die Walzen entweder aus Metall, oder (wie bei meinem Apparate) aus starker, genau cylindrisch gekrümmter Pappe (nicht aber aus *Holz*, welches sich leicht krumm zieht) gefertigt seyn müssen.

Durch die mittelst des beschriebenen gemeinschaftlichen Triebrades bewirkte Umdrehung der fünf Walzen wird nun in Bezug auf die gestreifte Oberfläche der Letzteren die bekannte optische Täuschung hervorgebracht, die man auch beim Umdrehen eines Bohrers, oder irgend einer andern cylindrischen, oder konischen Spirale wahrnimmt, dafs nämlich das Auge die *drehende* Bewegung ganz übersieht und dafür nur eine *fortschreitende* im Sinne der Drehungs*axe* erblickt, so dafs die ganze oben beschriebene schwarz und weifse Zeichnung sich in horizontaler Richtung gleich den Wellen eines Stromes fortzubewegen scheint.

Um dabei auch *den* Umstand möglichst nachzuahmen, dafs der mittlere Theil des Stroms sich schneller bewege, als die Ränder (wie diefs ja bei unserer ursprünglichen Beobachtung an den »Lechen« bei Schaffhausen der Fall war), wurden zwar die fünf Walzen selbst von *gleicher Dicke* (nämlich etwa $2\frac{1}{2}''$ im Durchmesser), dagegen die am Ende ihrer Axen befindlichen concentrischen Scheiben oder Rollen, deren Ränder in das gemeinschaftliche Triebrad eingreifen, von *ungleicher* Gröfse gemacht, so zwar, dafs die Durchmesser dieser Rollen, von der mittleren nach den beiden äufsersten hin, von $1\frac{3}{4}''$ auf $2\frac{1}{3}''$ zunehmen, wodurch natürlich die in allen Theilen *gleichschnelle* Bewegung des Randes jenes Triebrades für die *Walzen* in eine ungleiche verwandelt, und somit die ungleich fortschreitende Bewegung der Wellen eines Stromes um so genauer wiedergegeben wird.

Damit ferner das Auge die fünf Walzen mit Bequemlichkeit gleichzeitig übersehen könne, sind dieselben so geordnet, dafs sie an der vorderen, dem Beschauer zugekehrten Hälfte der Peripherie jenes Triebrades *über ein-*

Digitized by Google

ander, d. h., dafs ihre fünf Axen selbst in einer schwach gekrümmten, nach vornhin convexen Cylinderfläche liegen. Diese (metallenen) Axen sind, weil das erwähnte Eingreifen des Triebrades *ohne Zähne*, durch blofse keilförmige Ränder, eine ziemlich bedeutende und andauernde Reibung voraussetzt, mittelst starker Stahlfedern gegen den Rand jenes Rades angedrückt.

Das Letztere wurde bei den ersten Versuchen blofs mit der Hand (an einer einfachen Kurbel) umgedreht. Es zeigte sich aber bald, dafs auf diese Weise zwar die erforderliche *Schnelligkeit* der Bewegung sehr leicht, nicht aber die ebenso nothwendige *Gleichmäfsigkeit* derselben zu erreichen war. Da nämlich die Hand sich wegen der sogenannten »todten Punkte« auch bei aller angewandten Sorgfalt nie auf längere Dauer gleichmäfsig im Kreise bewegen läfst, so wurde dadurch auch die scheinbare Strömung der beschriebenen Wellenzeichnung auf den Walzen stets in eine mehr oder minder *ruckweise* erfolgende Bewegung umgewandelt, was sich für den beabsichtigten Effect nicht vortheihaft erwies. Auch das hierauf versuchte Befestigen der Kurbel an eine der fünf *Walzen selbst* zeigte sich, theils wegen der vermehrten Reibung, theils auch wegen der dadurch bewirkten Ungleichheit der Letzteren in Bezug auf die andrückende Stahlfeder, als nicht praktisch; so dafs ich es vorzog, nach dem Rathe des Mechanikers das grofse Triebrad auf seinem Rande mit (zu seiner Fläche senkrechten) Stiften zu versehen und durch ein im oberen Theile des Rahmens angebrachtes kleines messingenes Getriebe, welches nun die Kurbel trägt, in Bewegung zu setzen.

Man mufs zwar jetzt die Letztere weit rascher umdrehen, als bei der ursprünglichen Einrichtung, allein die Ungleichheiten der Handbewegung sind dadurch auch auf weit kürzere Zeitintervalle zusammengedrängt und werden so für das Auge minder bemerklich.

Um endlich auch der oben erwähnten *sechsten Grundbedingung* zum Gelingen des Versuches, die sich als eine

Digitized by Google

sehr wesentliche herausstellte, in gehöriger Weise zu genügen und dem Auge gleichsam einen Haltpunkt darbieten, den es während der fortschreitenden Bewegung jener Wellen fixiren könne, ist auf dem vorderen Rande des als Basis dienenden Brettes ein *lothrechter Draht* von $5\frac{1}{2}''$ Höhe angebracht, dessen oberes Ende, dicht vor der *mittleren* der fünf Walzen — und zwar auch der *Länge* nach vor deren Mitte — stehend, irgend einen kleinen, intensiv gefärbten Körper, im vorliegenden Falle ein flaches, rautenförmiges Holztäfelchen (in Gestalt der Spitze eines Blitzableiters) von kaum $\frac{1}{2}''$ Breite und $\frac{3}{4}''$ Höhe trägt, auf welches der Betrachter seinen Blick zu richten hat. Nun zeigt sich aber bei diesem, wie bei vielen ähnlichen optischen Versuchen, dafs zu einem solchen *beharrlichen* Richten des Blickes auf einen bestimmten Punkt, namentlich mitten unter bewegter Umgebung, eine gewisse Selbstbeherrschung gehört, die nur durch einige Uebung erlangt wird und daher in der Regel nur dem mit solchen Untersuchungen schon vertrauteren eigen ist; — dafs insbesondere auch hier, trotz des vorhandenen festen Punktes, das Auge des ungeübten Beobachters sich noch immer leicht verleiten läfst, diesen Punkt auf Augenblicke zu verlassen und dem *bewegten* Bilde zu folgen, wie denn überhaupt das *Bewegliche* stets mehr Reiz, gleichsam mehr Interesse für das Auge hat, als das Ruhende [1]). Um daher auch in dieser Beziehung das Gelingen des Versuchs zu erleichtern, ist auch jener »feste Punkt«, — oder vielmehr der seine Stelle vertretende, stets in der Mitte des Gesichsfeldes zu erhaltende kleine Körper, *selbst beweglich* eingerichtet. Es bildet namlich der kaum erwähnte, die kleine Rautenfläche

1) So ist es ja z. B. eine leicht zu beobachtende Thatsache, dafs *solche* indirect gesehene Punkte des Netzhautbildes, welche *sehr weit* von der Augenaxe entfernt liegen und sich überdiefs nicht durch besondere Intensität der Beleuchtung auszeichnen, ebendeshalb oft eine lange Zeit hindurch gar nicht zum Bewufstseyn kommen, — in dem Augenblicke aber, wo sich einer dieser Punkte *bewegt*, ganz *plötzlich* nicht nur die Aufmerksamkeit rege machen, sondern auch mit fast unwiderstehlicher Gewalt die Augenaxe auf sich lenken.

Digitized by Google

tragende verticale Draht die verlängerte Axe einer an seiner Basis befindlichen horizontalen Messingscheibe oder Rolle (von beinahe 2″ Durchmesser), und diese Letztere wird durch einen sie in einer Rinne umschliefsenden Faden ohne Ende *in langsame Rotation versetzt*, — welcher Faden wiederum, von einer einwärts gerichteten Verlängerung der Axe des mehrerwähnten Triebrades herkommend und mittelst zweier kleinen Rollen aus seiner anfangs verticalen Richtung in die horizontale übergehend, *mit* diesem Rade zugleich (nur ohne Vergleich langsamer) bewegt wird. Es kommt hierdurch auf je 18 Umdrehungen der Kurbel, oder, was dasselbe ist, auf 3 Umläufe des grofsen Triebrades, je *eine* Umdrehung des kleinen, rautenförmigen Täfelchens, welches auf seiner einen Fläche intensiv hellgrün, auf der andern roth gefärbt ist, und so, durch jene langsame Bewegung bald diese, bald jene Seite nach vornhin kehrend, dem Auge eine hinlängliche Beschäftigung gewährt, um es trotz des Vorübereilens der benachbarten Wellenbilder dauernd zu fesseln [1]).

1) Es ist diefs, beiläufig bemerkt, ein Kunstgriff, dessen ich mich in ähnlicher Weise schon seit vielen Jahren bei den allbekannten Versuchen über die gefärbten subjectiven Spectra bediene, bei welchen ja *auch* die Mehrzahl der ungeübten Beschauer — zwar die complementare *Färbung* —, aber nicht die deutliche, scharfbegränzte *Gestalt* des Bildes wiederfindet, — aus dem oben angedeuteten Grunde: weil es nämlich vielen Menschen schwer fällt, einen Gegenstand anders, als durch unstätes Umhereilen des Blicks *auf dessen Umrissen* zu betrachten, was gerade hier die Wirkung in so auffallender Weise stört. Ich erlaube mir deshalb bei dieser Gelegenheit die höchst einfache (von demselben Mechaniker Fritz dahier gefertigte) Vorrichtung kurz zu beschreiben, welche ich zur Erlangung scharf begränzter Nachbilder anzuwenden pflegte. Eine vierseitige, abgestumpfte Pyramide von Holz, deren quadratische Basis etwa 14″ in Länge und Breite, und deren Höhe etwa 7″ messen mag, ist um einen, auf einem horizontalen Brette von kaum gröfseren Dimensionen befestigten, senkrechten Holzzapfen *drehbar*, und mittels einer Feder und einer um den Zapfen geschlungenen Schnur (in höchst einfacher Weise) so eingerichtet, dafs das blofse Ausheben eines an der Seite der unbeweglichen Basis befindlichen kleinen hölzernen *Hebels* hinreicht, den ganzen Pyramidenstumpf plötzlich um eine Viertelswendung in horizontalem Sinne umzudrehen und dann in der neuen Lage

Digitized by Google

Bei dem bis dahin beschriebenen Theile des Apparates ist es die *scheinbar fortschreitende* Bewegung der auf den Walzen befindlichen Spiralen, welche zur Erregung der in Rede stehenden Reactionsthätigkeit des Auges benutzt wird.

festzuhalten, so dafs beispielsweise diejenige Quadratseite der Pyramidenbasis, welche vorher mit einer Seite der unbeweglichen Grundfläche coïncidirte, nunmehr auf ihr perpendiculär steht, — d. h., kürzer ausgedrückt, dafs je eine der vier schrägen, pultförmigen Seitenflächen der Pyramide mit der nächstfolgenden *vertauscht* wird. Die *erste* dieser zwei ihre Stellen wechselnden Flächen trägt (mittelst einer unten hervorragenden schmalen Holzleiste) das *erregende Bild*, also z. B. ein auf Pappe geklebtes aufrechtes Kreuz, einen Ring, einen Halbmond etc. von intensiv orangegelbem (aber *nicht glänzendem*) Papier; — die *zweite* dagegen ist mit einer einfachen, blafsgrau bezogenen Pappe von gleicher Gestalt und Gröfse bedeckt, aus deren Fläche dann plötzlich, bei *unveränderter* Stellung des Beobachters, das complementare, *blaue* Kreuz etc. zum Vorschein kommt. Um nun aber das für *beide* Fälle nöthige *Fixiren eines bestimmten Punktes* zu erleichtern, ist die Mitte *beider* schrägen Seitenflächen des Pyramidenstumpfs (und zwar sowohl das Holz, als die darauf zu legenden verschiedenen Pappscheiben) *durchbohrt*, und die Durchbohrung (von kaum $1\frac{1}{2}'''$ Durchmesser) von einem cylindrischen Messingstifte ausgefüllt, dessen vordere, eben abgefeilte Grundfläche mit der Vorderfläche der zu betrachtenden Bilder in gleicher Ebene liegt, und überdiefs in zwei ganz kleine Halbkreise zerfällt, deren einer schwarz, der andere weifs gefärbt ist. Die in den inneren Raum der (*hohlen*) Pyramide hineinragende Verlängerung der beiden Messingstifte trägt dort einen einfachen hölzernen Handgriff, vermittelst dessen sie durch die Hand des Experimentators in beliebiger Richtung *langsam* umgedreht werden kann, — (zu welchem Zwecke die beiden andern, nicht benutzten Pyramidenflächen *fehlen*, so dafs man bequem ins Innere der Pyramide hineinreichen kann). Das Auge des Betrachtenden erblickt auf diese Weise inmitten der angeschauten farbigen Figur, sowie auch ihres Nachbildes, einen runden, zur Hälfte schwarzen, zur Hälfte weifsen *Punkt*, der sich *langsam umdreht*, und dessen Umdrehungen man den Beschauer z. B. *zählen* läfst, was seinem Auge eine hinlängliche Beschäftigung gewährt und dasselbe nöthigt, lange genug an gleicher Stelle zu verweilen. — Auch der ganz Ungeübte sieht auf diese Weise die complementaren Spectra in erstaunenswerther Schärfe und Deutlichkeit ihrer Umrisse, welche Schärfe auch dann nicht merklich verliert, wenn er den Blick z. B. nach der *Wand* oder der *Zimmerdecke* richtet und dort die betreffende Figur in riesenhaftem Maafsstabe erblickt.

Digitized by Google

Um aber auch eine *wirklich fortschreitende* Bewegung in bequemer Weise dazu verwenden zu können, liefs ich an der *Rückseite* desselben Holzgestells, welches vorn jene Walzen trägt, noch eine zweite Vorrichtung anbringen. Diese besteht im Wesentlichen in einem um zwei *aufrecht stehende* Walzen laufenden Bande »ohne Ende«, von starkem Papier und etwa 10″ breit. Die beiden hölzernen, auf ihrer Oberfläche etwas rauhen Walzen haben einen Durchmesser von etwa $2\frac{1}{4}$″ und eine der Breite jenes Papierstreifens entsprechende Länge, überragen denselben jedoch, um sein Herabgleiten während der Drehung zu verhüten, oben und unten mittels eines schmalen, etwas erhabenen Randes, und stehen (mit ihren Axen) etwa 2′ weit von einander ab. Das Papierband, welches leicht durch wiederholtes Anstreifen an jene hervorragenden Ränder verletzt werden könnte, ist durch eine schmale Einfassung von seidenem Bande dagegen geschützt. Seine ganze (nach Aufsen gewendete) Oberfläche ist mit einer in grünlichen, bläulichen und weifslichen Farben ausgeführten Zeichnung bedeckt, welche die Wellen eines Stroms (von *oben gesehen*) nachzuahmen sucht und, beim Umdrehen einer der beiden Walzen mittelst einer an ihrem oberen Ende befindlichen Kurbel, den Zwischenraum zwischen jenen fortwährend in gerader, horizontaler Richtung durchläuft. Um dabei den Papierstreifen bei etwaiger Dehnbarkeit desselben stets gleichmäfsig angespannt und die zu seiner Bewegung erforderliche Reibung an der Oberfläche der Walzen in der nöthigen Stärke zu erhalten, ist die Axe der einen dieser Walzen oben und unten in einem besonderen, *verschiebbaren Theile* des Rahmens befestigt, welcher durch eine starke Spiralfeder nach Aufsen gedrückt wird. Die nöthige Fixirung des Blickes ist auch hier durch ein dem oben beschriebenen ähnliches rautenförmiges, bunt gefärbtes Holzblättchen bewirkt, welches, gleich jenem auf einem etwa $5\frac{1}{2}$″ hohen Drahte mitten vor dem bewegten Wellenstreifen stehend, mittels einer an der Basis befindlichen Messingrolle und eines sie umschlingenden, von der

Digitized by Google

Axe der einen verticalen Walze herkommenden Fadens in ganz langsame Rotation (um seine lothrechte Diagonale) versetzt wird.

Um endlich ein geeignetes *ruhendes* Object zu haben, welches der durch jene bewegten Bilder der einen oder andern Art angeregte Blick unmittelbar darauf fixiren soll, stelle ich in der Nähe des beschriebenen Apparates eine starke Pappe von etwa 28″ Länge und 20″ Höhe lothrecht auf, die auf ihrer vorderen, dem Beobachter zugekehrten Fläche irgend eine geeignete Zeichnung trägt. Ich wählte dazu, beispielsweise, das in weifser Farbe ausgeführte Bild einer mehrfachen, verlierenden Schicht leichter, kleiner Cirruswölkchen (jedes etwa von der Gröfse eines Zweithalerstücks) auf intensiv himmelblauem Grunde, und brachte, um auch hier die Richtung des Blickes auf einen bestimmten Punkt zu erleichtern, ungefähr in der Mitte der Pappe die Figur eines fliegenden Vogels, oder eines kleinen Luftballons (von kaum 1″ Durchmesser, in absteckender Farbe ausgeführt) an, auf welche der Betrachtende *unverwandt* hinzusehen hat.

Die *Anwendung* des beschriebenen »Antirrheoskops« ergiebt sich nach dem oben Gesagten ziemlich von selbst. Man läfst den Beobachter eine der zwei kleinen, farbigen Rautenflächen fixiren (und z. B. deren Umdrehungen *zählen*), während man die zugehörige Kurbel möglichst gleichmäfsig in Bewegung setzt. Nach Ablauf etwa *einer Minute* hat er dann den in der Mitte jener weifsen Cirruswölkchen (oder welche Zeichnung man sonst, nur stets mit Berücksichtigung der oben angeführten *fünften* Grundbedingung, gewählt haben mag) befindlichen *festen Punkt* (Luftballon etc.) eine Weile ruhig anzublicken, um dessen Umgebung einige Sekunden lang in der entschiedensten *Bewegung* begriffen zu sehen, deren Richtung der des vorher betrachteten Bildes entgegengesetzt ist.

Einen erheblichen Unterschied zwischen den Wirkungen bei Anwendung der nur scheinbaren und der wirklich fortschreitenden Bewegung konnte ich, — wie diefs denn

Digitized by Google

auch kaum anders zu erwarten war, — nicht wahrnehmen; — obgleich sich im vorliegenden Falle bei der einen alle Punkte mit *gleicher*, bei der anderen mit unter sich *ungleicher* Geschwindigkeit fortbewegen. — Die Betrachtung der *Walzen* etc. ist frellich für das Auge etwas anstrengender, als die des bemalten Papierbandes; dagegen haben sie den Vorzug der gleichmäfsigeren Bewegung.

Ein *sehr wichtiger* Punkt bei der Hervorrufung des besprochenen Phänomens ist, wie mir meine Versuche gezeigt haben, das Treffen der geeigneten *Geschwindigkeit* der ursprünglichen Bewegung (— also der Umdrehung der Kurbel). Denn die Gröfse des beabsichtigten Effectes nimmt, wenn man diese Schnelligkeit von einem Minimum an wachsen läfst, *Anfangs* deutlich mit derselben zu, — aber nur bis zu einer gewissen Gränze, von welcher an sie, bei noch gröfserer Drehungsgeschwindigkeit, ziemlich rasch wieder abnimmt. Dabei ist, wie oben bei der *zweiten* Grundbedingung schon angedeutet worden, die *Entfernung* des Betrachtenden von der bewegten Fläche nicht gleichgültig. *Je näher er sich bei derselben befindet, um so langsamer mufs man umdrehen*, und die Nichtbeobachtung dieser Regel kann die Gröfse der gewünschten Wirkung *bis zur Unmerklichkeit* herabstimmen. Ich finde, dafs (für *meine* Augen und die einiger Andern, mit welchen ich Versuche angestellt) bei einer Entfernung von einigen Fufsen (etwa 5 bis 6) die Anzahl von 40 bis 45 Umdrehungen der vorderen (mit horizontaler Axe versehenen) und die von 60 bis 70 Umdrehungen der oberen (verticalen) Kurbel in der Minute ziemlich als Maximum gelten kann. Doch wird sich die passende Geschwindigkeit bei Berücksichtigung der obigen allgemeinen Regel für jedes Auge am Leichtesten durch ein Paar Versuche ermitteln lassen.

Etwas ganz Aehnliches gilt auch in Bezug auf die zweckmäfsigste *Dauer* der anregenden Bewegung. Auch hier scheint es ein Maximum zu geben, welches nicht ohne Minderung des Erfolgs überschritten werden darf, und welches noch ziemlich weit diesseits derjenigen Gränze zu lie-

Digitized by Google

gen scheint, bei welcher eine völlige Abstumpfung oder *Ermüdung* des Auges eintritt. Doch wird *diese* Dauer *ohne Zweifel* für verschiedene Augen innerhalb gewisser Gränzen verschieden seyn, wie sich ja ein gleicher Unterschied auch bei Hervorrufung der complementaren Farbenspectra kund zu geben pflegt. (Für *mein*, freilich sehr reizbares Auge z. B. genügen, bei ganz *geringer* Entfernung von den fünf Walzen, schon 18 bis 20 ganz langsame Umdrehungen der Kurbel zur unverkennbaren Hervorrufung der fraglichen Reaction.)

Nicht minder wesentlich, als die Einhaltung der richtigen Schnelligkeit und Dauer der Bewegung, ist es endlich, dafs beim Anschauen des ruhendes Bildes jede *wirkliche* Veränderung seiner Lage gegen das Auge, also namentlich jede zufällige Verschiebung oder Erschütterung des einen *oder des andern*, jede Bewegung des Kopfes, selbst bei unverwandtem Auge etc. sorgsam vermieden werde, weil der Eindruck einer solchen *wirklichen* Verschiebung des Netzhautbildes oder seiner Umgebung jedesmal, als ein bei Weitem stärkerer, den der zu beobachtenden *scheinbaren* Bewegung verdeckt und unmerklich macht.

Ich bemerke noch, dafs man die aufgestellte Pappe mit der ruhenden Zeichnung zur Noth auch ganz entbehren kann, und statt ihrer Anwendung nur die Bewegung der beschriebenen Wellenfiguren *plötzlich zu unterbrechen* braucht, so dafs die nunmehr stillstehenden Bilder *selbst* als ruhendes Object die in Rede stehende Erscheinung zeigen. Ich erinnere mich, dafs bei den ersten angestellten Versuchen einige der Beobachter, welche versäumten, recht zeitig nach dem ruhenden Bilde hinüberzublicken, ausriefen, sie sähen die (nunmehr stillstehenden) Wellen rasch rückwärts gehen.

Dafs ganz Aehnliches auch bei *nicht* paralleler, sondern divergenter (z. B. centrifugaler) Bewegung, wenigstens für manche Augen, stattfindet, zeigte mir eine bereits vor 5 bis 6 Jahren gemachte vereinzelte Beobachtung, (als Plateau's interessanter, in den Annalen Bd. LXXX (1850) S. 289 ff. beschriebener Versuch entweder noch nicht zur

Digitized by Google

Kenntnifs des deutschen Publikums, oder wenigstens nicht zur meinigen gelangt war). Ich zeigte damals in dem hiesigen physikalischen Vereine eine kleine Sammlung optisch-chromatischer Vorrichtungen (meist Veranschaulichungsmittel zum Zwecke des Unterrichtes), und unter Anderm auch eine auf weifs bezogene Pappe gezeichnete *archimedische Spirale* aus rothen, auf beiden Seiten gelb gesäumten Linien vor, deren etwa 14 Windungen kaum $\frac{1}{2}$ Zoll von einander abstehen, und die, mittels einer kleinen Vorrichtung in rasche Umdrehung versetzt, das täuschende Bild concentrischer, in centrifugaler (oder, bei entgegengesetzter Bewegung, in centripetaler) Bewegung begriffener, *kreisförmiger Wellen* darbietet. Als nun die sich z. B. fortwährend *vergröfsernden* Wellen plötzlich stille standen, machte eines der anwesenden Mitglieder von freien Stücken die Bemerkung, dieselben *schienen ihm jetzt plötzlich wieder kleiner zu werden*, d. h. sich dem Centrum zu *nähern*.

Als ich später den erwähnten Plateau'schen Versuch kennen lernte, ahmte ich auch diesen, im Ganzen mit dem von seinem Urheber geschilderten Erfolge, nach. Nur fand ich, dafs die von dem genannten Physiker ausdrücklich geforderten (und durch die zugehörige Abbildung veranschaulichten) *Modificationen* der Spirale im Vergleiche mit der vorher von ihm beschriebenen, — nämlich die *viel weiteren* Schraubengänge, der *vollständig schwarze* Grund und die *raschere Bewegung* — (siehe Annalen Bd. LXXX, S. 289) nicht nur nicht unumgänglich, sondern nach meinen Versuchen dem Erfolge nicht einmal förderlich sind. Ich fand vielmehr, dafs man die nach Plateau's Zugeständnisse (a. a. O., S. 290) bei dem Versuche eintretende, sehr merkliche und lästige *Ermüdung* des Auges *dadurch* bedeutend mäfsigen kann, dafs man *erstlich* nicht Schwarz und Weifs, überhaupt nicht zwei zu sehr contrastirende Farben, sondern z. B. für die Spirallinie selbst ein blasses Graulichgelb, und für den Grund ein mäfsig dunkles Grau, — und dafs man zweitens eine *viel engere* Spirale mit weit zahlreicheren Windungen, als die Plateau'sche, anwendet,

Digitized by Google

die man auch *nur langsam* umzudrehen braucht. (Die erstere Bemerkuug, in Betreff der Farben, läfst mich vermuthen, dafs ich auch bei dem oben beschriebenen Walzenapparate besser gethan haben würde, statt Schwarz und Weifs ein blasseres und ein dunkleres *Grau* anzuwenden; denn auch hier ist, namentlich bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs, die ermüdende Anstrengung des Auges sehr bemerklich). Am Besten gelang es mir mit einer Scheibe von 20″ Durchmesser, welche 7 bis 8 Spiralwindungen enthält, so zwar, dafs die blofsen Streifen eine Breite von $\frac{1}{4}$″ haben und durch dunkelgraue Zwischenräume von 1″ Breite getrennt sind: wenigstens war, wenn ich die Wirkung dieser Scheibe mit der einer andern, *genau* nach Plateau's Vorschrift angefertigten verglich, der Vortheil immer sehr entschieden auf Seite der ersteren. — Auch bei diesem Versuche bewährte sich übrigens der zwischen weifsen Cirruswölkchen schwebende kleine Luftballon (oder Vogel) als ein sehr geeignetes ruhendes Object. Blickt man denselben, nachdem die Spiralscheibe etwa 100 Umdrehung mit *ganz mäfsiger* Geschwindigkeit gemacht hat, ruhig an, so scheinen, wenn z. B. die wellenartige Bewegung der blassen Ringe eine *centripetale* gewesen, die weifsen Wölkchen eine gute Weile von dem fixen Punkte aus *nach allen Seiten hin auseinander zu weicheu* und sich zu vergröfsern, — was in meinem Auge (aber freilich nicht in dem aller Andern, welche die Beobachtung mit mir machten) genau *die* Wirkung hervorbringt, als ob die ganze Masse jener Wölkchen in rascher Bewegung dem Auge *näher rückte* (ohne Zweifel, weil ihr Sehwinkel zu wachsen scheint), so dafs die Pappe, welche die Zeichnung trägt, sich manchmal förmlich zu biegen oder zu wölben und ihr mittlerer Theil entschieden mehr und mehr hervorzutreten schien. Das entgegengesetzte Resultat liefert natürlich die umgekehrte Drehungsrichtung der Scheibe: die Wölkchen scheinen sich hinter dem kleinen Luftballon etc. in rascher Flucht *zurückzuziehen*. Auch die von Plateau angeführte scheinbare *Vergröfserung des Kopfes* einer Person konnte

Digitized by Google

ich mittelst der letztbeschriebenen Scheibe nach Belieben hervorrufen; nur mufs man hierbei, wenn die Täuschung recht vollkommen seyn soll, nicht blofs beharrlich einen bestimmten Punkt des Gesichts, z. B. die Nasenspitze, fixiren, sondern auch eine ganz bestimmte *Entfernung* von demselben einhalten, weil sich sonst die scheinbare Vergröfserung leicht auch auf die nächste Umgebung jenes Kopfes (auf eine Stuhllehne etc.) erstreckt.

Was schliefslich die *Theorie* der in Rede stehenden Erscheinungen betrifft, so wage ich darüber um so weniger ein entschiedenes Urtheil auszusprechen, als dieselben offenbar *zum Mindesten* ebenso sehr dem Gebiete der Physiologie, wie dem der eigentlichen, rein physikalischen Optik angehören. Nur scheinen dieselben allerdings auch mir ein nicht unerhebliches Gewicht zur Entscheidung der *vielbesprochenen Streitfrage* in die Waage zu legen, ob nämlich die mehrerwähnten complementar gefärbten *Nachbilder* einer blofsen *Abstumpfung der Sensibilität* des Auges für den speciellen, andauernd empfangenen Farbeneindruck und einem dadurch bedingten Hervortreten der von dem (dann freilich unumgänglichen (*objectiven Weifs*) noch übrigbleibenden Complementarfarbe, — oder aber, ob dieselben (wie Plateau will) einer *selbstständigen Reactionsthätigkeit* des Auges zuzuschreiben seyen, vermöge welcher dieses jedem *beliebigen* Gesichtseindrucke einen bei längerer Dauer wachsenden *Widerstand* entgegensetzt, und somit beim Aufhören des Eindruckes nur dadurch seinen normalen Zustand wieder zu gewinnen vermag, dafs es, gleich einem Pendel oder einer Springfeder, die Ruhelage *nach entgegengesetzter Seite überschreitet etc.* (s. den mehrerwähnten Aufsatz Plateau's in diesen Annalen Bd. LXXX, S. 291 ff.) Wie sehr die hier geschilderte Beobachtung für *letztere* Ansicht spricht, braucht wohl nicht erst ausführlicher erörtert zu werden. Nur würde freilich demnächst die Frage entstehen, was man sich, *physikalisch* betrachtet, unter der *„Ruhelage"* des Auges in Bezug auf bewegte Netzhautbilder vorzustellen habe — (doch wohl nicht

Digitized by Google

eine wirkliche Bewegung der feinsten Theilchen der Retina selbst nach bestimmter Richtung hin? —).

Ob andrerseits vielleicht die Annahme zulässig sey, dafs die (durch hundertfältige Beobachtungen als unbestrittene *Thatsache* dastehende) so genannte *Impressio remanens*, — die dann ohne Zweifel, nach Plateau'scher Auffassung, nur als die erste, noch *diesseits* der Ruhelage liegende *Halbschwingung* jener oscillatorischen Bewegung des Organs anzusehen wäre, — dabei in *der* Art eine Rolle übernähme, dafs etwa das Auge, eine Zeit lang ein sich in gleicher Richtung fortbewegendes Spectrum bewahrend, die einzelnen Punkte der sofort angeschauten *ruhenden* Fläche durch blofse unwillkührliche *Vergleichung* mit diesem (nicht zum Bewufstsein gelangenden) bewegten Spectrum als ihre Lage ändernd erblickte, wage ich gleichfalls nicht zu entscheiden. Die Versuche, die ich zur Nachweisung eines solchen, etwa vorhandenen *bewegten Spectrums* angestellt, — indem ich unmittelbar nach dem Fixiren der rotirenden Spiralscheibe entweder eine völlig gleichfarbige und möglichst schattenlose Wand anblickte, oder auch die Augen plötzlich schlofs, und sorgfältig mit den Händen bedeckte, — lieferten kein befriedigendes Resultat. Ich sah in beiden Fällen meistens *gar Nichts*, und nur im letzteren *zuweilen*, wenn z. B. die scheinbare Bewegung der Scheibe eine centrifugale gewesen, ein eigenthümliches, nur sehr kurz andauerndes und auffallend rasches, strahliges *Zusammenschrumpfen* des für einen flüchtigen Augenblick noch nicht *ganz* lichtlos gewordenen Gesichtsfeldes, — also in keinem Falle eine Fortdauer der vorher angeschauten Bewegung.

Noch mufs ich endlich hinzufügen, dafs es eine allbekannte und ganz alltägliche Erscheinung giebt, die wenigstens auf den ersten Blick als wesentlich gleichbedeutend mit der hier besprochenen erscheinen kann, und ohne Zweifel auch mit ihr in gewissem Zusammenhange stehen mag; ich meine die bekannte Wirkung des sogenannten *Schwindels*, in Folge deren die mehrmalige rasche Umdrehung des Kopfes nach plötzlichem Anhalten eine scheinbare entgegengesetzte

Digitized by Google

Drehung der ganzen sichtbaren Umgebung hervorruft. Dafs es hier die *Gesammtheit* aller gesehenen Objecte, und dort nur ein verhältnifsmäfsig schmaler *Streifen* ist, der sich zu bewegen scheint, würde sich ja einfach daraus erklären, dafs beim Umdrehen des Kopfes (oder vielmehr des ganzen Körpers) eben *alle* Netzhautbilder ihre Lage gegen die Augenaxe ändern, also *alle* in relativer Bewegung begriffen sind, — während in den oben beschriebenen Versuchen diese Bewegung nur einem verhältnifsmäfsig kleinen *Theile* des Gesichtsfeldes angehört. *Dieser* Unterschied wäre also nur ein scheinbarer. Dagegen scheint mir eine andere, *wirkliche* Nichtübereinstimmung zwischen jenen Versuchen und dem kaum erwähnten Schwindelssymptome *darin* zu liegen, dafs, abgesehen von seiner spontanen Entstehung in krankhaften Zuständen, die mehrmals wiederholte Umdrehung des Kopfes denselben Erfolg auch *ohne* wirkliche Verschiebung der Netzhautbilder, ja ohne alles *Vorhandenseyn* derselben herbeiführt. Dann drehe ich mich (— und bei Andern wird's nicht anders seyn —) mit *fest verschlossenen* und überdies noch sorgsam mit der Hand bedeckten Augen fünf- oder sechsmal rasch im Kreise herum, so erblickt das im Momente des Stillstehens erst wieder geöffnete Sehorgan die ganze Umgebung in nicht minder lebhaftem Tanze begriffen, als wenn ich sie vorher mit offenem Auge angeschaut. Es liegt also hier ein rein physiologischer Vorgang vor, dessen genügende Erklärung einem für den Optiker minder zugänglichen Gebiete der Naturwissenschaften zugewiesen bleiben mufs.

Digitized by Google

III. *Die Hypothese: die Wärme, ein Product aus Temperatur und mechanischer Kraft, und die Theorie der Aequivalenz von Wärme und Arbeit; von v. Seydlitz.*

Es ist in einem früheren Aufsatze für die Wärmemenge W in der Masseneinheit der Luft der Ausdruck abgeleitet worden:

$$W = \frac{n a T^2}{\gamma},$$

in welchem T die absolute Temperatur $273° \pm$ Grade C., γ die Dichte der Luft, n eine beliebige Constante und $a T = e$ die mit der Schwere vergleichbare, jedem Luftatom innewohnende Kraft, welche die specifische Expansivkraft genannt werden möge, bedeutet. Bei der Ableitung dieses Ausdrucks hat die Vorstellung von der Wärme als einer Gröfse zweier Dimensionen vorgelegen, als einer Schwingungsintensität, deren eine Dimension einen mechanischen Effect hervorbringt, die andere dagegen denjenigen Zustand, welchen wir Temperatur nennen. Das Integral der Schwingungsintensität nach dem Volumen wird als die Wärmemenge angesehen, so dafs, soll letztere von der Volumen-Aenderung unabhängig bleiben, die Intensität sich umgekehrt wie das Volumen verhalten mufs. Dieser Vorstellung liegt die Analogie der Wellenbewegung an der Oberfläche des Wassers in einem Gefäfse nahe; wird die Oberfläche vergröfsert, so verlieren die Wellen an Schwingungsweite.

Daraus folgt denn, dafs die Wärmemengen, welche gleiche Wirkungen in gleichen Luftmassen hervorbringen sollen, sich wie die Volumina oder umgekehrt, wie die Dichten der Massen verhalten müssen. Hiernach hat man stets in der von Luft erfüllten Raumeinheit:

$$W = n a T^2.$$

Man habe nun ein einfaches, dem Mariotte'schen

Digitized by Google

Gesetz unterworfenes Gas, dessen Dichte bei gleicher Temperatur und gleichem Druck mit der Luft γ_1 sey, so hat man:

$$p = a_1 \gamma_1 T = a \gamma T,$$

folglich:

$$a_1 \gamma_1 = a \gamma.$$

Setzt man $a_1 T = e_1$, so hat man die Proportion:

$$e_1 : e = \gamma : \gamma_1.$$

Sind w_1 und w die Wärmemengen jedes Atoms respective des einfachen Gases und der Luft, so mufs wegen der Proportionalität von Ursache und Wirkung seyn:

$$w_1 : w = e_1 T : e T = \gamma : \gamma_1.$$

Man hat aber auch für die Wärmemenge in der Raumeinheit:

$$W_1 : W = w_1 \gamma_1 : w \gamma,$$

folglich:

$$W_1 = W = n a T^2,$$

d. h. die auf die Raumeinheit bezogenen specifischen Wärmen der einfachen Gase sind einander gleich, und die specifischen Wärmen, auf die Masseneinheit bezogen, verhalten sich umgekehrt wie die specifischen (Atom-) Gewichte.

Man habe ferner zwei Raumeinheiten der beiden einfachen Gase *N* und *O*, beide von gleicher Temperatur, das erste von der Dichte γ_1, das andere von der Dichte γ_2, und mische sie in der Raumeinheit, so läfst sich der Vorgang in zwei Theile zerlegen:

1) Es erhält jedes Atom der Mischung gleiche Wärmemenge.

2) Es findet eine gegenseitige Verdichtung der Gase statt.

Bei der Wärmevertheilung erhält das Gas *N* die Wärmemenge:

$$2 n a T^2 \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2}.$$

In Folge dessen wird die Temperatur dieses Gases:

$$T \sqrt{\frac{2\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2}}.$$

Digitized by Google

Durch die Verdichtung bei derselben Wärmemenge erhöht sich diese Temperatur auf:

$$T\sqrt{\frac{2\gamma_1}{\gamma_1+\gamma_2}}\sqrt{\frac{\gamma_1+\gamma_2}{\gamma_1}} = T\sqrt{2}.$$

Zu demselben Resultat gelangt man für das Gas *O*, und die Wärmemenge in der Raumeinheit des gemischten Gases kann wieder ausgedrückt werden durch:

$$naT^2,$$

unter T die resultirende Temperatur verstanden.

Die Mischungen einfacher Gase sind also in Bezug auf die specifischen Wärmen wie die einfachen Gase selbst anzusehen.

Man habe endlich zwei Raumeinheiten der beiden einfachen Gase *H* und *O*, beide von gleicher Temperatur, und von jedem Gase so viel Masse, als zu ihrer chemischen Verbindung zum Gase *HO* nöthig ist. Könnte man die beiden Gase durch Zusammenbringen in die Raumeinheit chemisch verbinden, und zwar ohne Wärmeänderung, so fiele der in zwei Theile zerlegte Vorgang, welcher bei der Mischung stattfand, weg; denn jedes neugebildete Atom erhielte durch die Zusammensetzung gleichen Wärmeantheil, und eine Verdichtung durch Zusammenrücken der neuen Atome, welche an Gewicht gewinnen, fände auch nicht statt. Sofern also in der chemischen Verbindung nicht eine Ursache zur Temperatur-Veränderung liegt, ist keine andere Ursache dazu vorhanden, und man hat alsdann für die Raumeinheit des zusammengesetzten Gases *HO* den Wärme-Ausdruck:

$$W = 2naT^2,$$

d. h. die specifische Wärme des Gases *HO*, auf die Raumeinheit bezogen, ist das Doppelte der specifischen Wärme der einfachen Gase, und wenn man ohne Rücksicht auf die chemische Natur und den Aggregat-Zustand der Massen die Annahme festhalten will, dafs nur Wärme-Gleichgewicht herrscht, wenn in gleichen Räumen gleich viel Wärme

Digitized by Google

ist, so mufs man die Wärmemenge naT^2 als durch die chemische Verbindung gebunden betrachten.

So lange die specifischen Wärmen als constant angesehen werden können, ist der Ausdruck $\frac{W}{T}$ für sie erlaubt; aber dem Begriffe einer variabeln specifischen Wärme entspricht diejenige Wärmemenge, welche in der Masseneinheit die unendlich kleine Temperatur-Erhöhung dT bewirkt, mithin drückt der Differentialquotient $\frac{dW}{dT}$ das Verhältnifs der specifischen Wärmen unter einander aus.

Ist nun die Wärme eines Gases von der Masse 1:

$$W = \frac{naT^2}{\gamma_1} = naT^2 v_1$$

unter v_1 das Volumen verstanden, so kann man als die specifische Wärme bei constantem Volume den Ausdruck betrachten:

$$c_1 = 2nav_1 T$$

und als die specifische Wärme bei constantem Druck:

$$c = \frac{3naa_1 T^2}{p} = 3nav_1 T,$$

folglich:

$$\frac{c}{c_1} = k = 1{,}5.$$

Sonach ist k constant für alle dem Mariotte'schen Gesetz unterworfenen Gase, deren Wärmemengen in der Raumeinheit ausgedrückt werden können durch:

$$W = n_1 naT^2$$

unter n_1 irgend welche positive Zahl verstanden. Aus Beobachtungen der Schallgeschwindigkeit in Gasröhren hat Dulong den Schlufs gezogen, dafs der Coëfficient φ, mit welcher das Quadrat der theoretischen (Newton'schen) Schallgeschwindigkeit zu multipliciren ist, um die wahre Schallgeschwindigkeit zu geben, dergestalt von der specifischen Wärme des Gases abhänge, dafs $\varphi - 1$ umgekehrt proportional derselben, auf die Raumeinheit bezogen sey; der Werth φ ist aber seinem Begriffe nach ein ganz anderer, als der Werth k, man hat:

Digitized by Google

$$\varphi = 1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_1 - \gamma} \frac{T_1 - T}{T}.$$

Das ist das Verhältnifs der Temperatur-Erhöhung bei constantem Druck zur Temperatur-Erhöhung bei constantem Volumen für dieselbe, die Temperatur-Erhöhung bewirkende Wärmemenge. Dieser Werth φ ist veränderlich, er wächst mit dem Unterschiede der Dichten, sobald bei constanter Wärmemenge die Temperatur nur in irgend welchem geraden Verhältnifs zur Dichte steht, und ist vollkommen identisch mit dem Coëfficienten des Quadrates der theoretischen Schallgeschwindigkeit, wie er sich ergeben würde, wenn kein Wärmeverlust während der Verdichtung des Gases durch den Schall stattfände. Wegen dieses Verlustes aber hängt der Coëfficient ab von der Geschwindigkeit der Verdichtung und der Schallgeschwindigkeit selbst.

In der Theorie der Aequivalenz von Wärme und Arbeit wird theilweise von der Aussicht ausgegangen, dafs ein arbeitendes Gas Wärme verbrauche. Man lasse ein permanentes Gas von der Temperatur T und dem Volumen v zuerst bei constanter Temperatur bis zum Volumen v_1, demnächst bei constanter Wärmemenge bis v_2 sich ausdehnen; sodann drücke man es bei constanter Temperatur T_1 so lange zusammen, bis es alle während der Ausdehnung empfangene Wärme wieder abgegeben hat. Dadurch sey es auf das Volumen v_3 gebracht, und es wird gefragt: kommt es durch weiteres Zusammendrücken bei constanter Wärmemenge auf den Anfangs-Zustand zurück?

Bezeichnet man der Kürze halber die Gröfse $n_1 na$ mit n, so hat man für den Anfangs-Zustand:

$$W = nT^2 v,$$

und beim Volumen v_1:

$$W_1 = nT^2 v.$$

Zugekommene Wärme: $nT^2(v_1 - v)$.

Beim Volumen v_2 hat man:

$$W_2 = nT_1{}^2 v_2$$

Digitized by Google

und bei v_3:

$$W_3 = nT_1^2 v_3$$

Abgegebene Wärme: $nT_1^2(v_2 - v_3)$.

Der Voraussetzung gemäfs ist:

$$nT^2(v_1 - v) = nT_1^2(v_2 - v_3).$$

Man hat aber in Folge der Ausdehnung bei constanter Wärme:

$$nT^2 v_1 = nT_1^2 v_2.$$

Folglich mufs auch seyn:

$$nT^2 v = nT_1^2 v_3$$

d. h. das Gas kommt in den Anfangs-Zustand zurück, wenn es so viel Wärme abgegeben als empfangen hat, anderen Falles kommt es nicht zurück. Dasselbe gilt für jeden Wärme-Ausdruck von der Form:

$$W = nf(T)\varphi(v) + n_1 f_1(T)\varphi_1(v) + \text{etc.}$$

und eine andere Form ist nicht denkbar, insofern bei einem beliebigen endlichen v für $T = 0$ auch $W = 0$, und bei einem beliebigen endlichen T für $v = 0$ ebenfalls $W = 0$ werden soll. Sonach findet bei diesem Kreisprocefs ein Wärmeverbrauch durch die permanenten Gase wenigstens nicht statt.

Betrachtet man die Volumina als Abscissen und die dazu gehörigen Druckkräfte p des Gases als Ordinaten, so erhält man eine von vier Curven geschlossene Figur, deren Inhalt zunächst die integrirende Summe der Unterschiede der beiden Druckkräfte ist, welche jedem Volumen entsprechen. Trägt man dagegen die specifischen Expansivkräfte e als Ordinaten auf, so erhält man ein Viereck, dessen zwei gerade Seiten mit der Abscissen-Axe parallel laufen, und dessen Inhalt dieselbe Beziehung zu den Werthen e hat, wie das vorige zu den Werthen p. Für den unendlich klein gedachten Kreisprocefs gehen beide Vierecke in unendlich kleine Parallelogramme über, welche einander mit demselben Rechte proportional sind, wie die Schwere dem Gewichte proportional ist. — Dieser Kreis-

Digitized by Google

procefs giebt aber nicht die einfachste Vorstellung von der Arbeitskraft der Wärme in einem Gase. Die Arbeitskraft der Wärme ist gegen die Flächeneinheit:

$$K = e\gamma = \frac{e}{v}.$$

Es sey das Gas in einem Cylinder durch einen beweglichen Widerstand gasdicht abgeschlossen, so kann man sich den Cylinder vertical und den Widerstand als ein Gewicht p denken, welches vom Gase getragen wird. Der horizontale Querschnitt des Gewichtes sey die Einheit, so hat man für das Gleichgewicht:

$$K = \frac{e}{v} = p.$$

Das Halten des Gleichgewichtes mufs auch als eine äufsere Arbeit der Kraft K angesehen werden. Eine innere Arbeit der Kraft e würde die Ueberwindung eines Widerstandes gegen die Ausdehnung im Gase selbst seyn. Ist r ein solcher Widerstand, so hat man:

$$K = \frac{e}{vr} = p.$$

Ist r constant, so wird das Mariotte'sche Gesetz nicht beeinträchtigt; ist r eine Function von v, so ist dieses Gesetz aufgehoben. Die Temperatur-Grade durch die Spannung eines einfachen permanenten Gases bei constantem Volumen gemessen, wären das muthmafslich sicherste Maafs für die Temperatur, und wenn die Ausdehnung diesen Temperaturgraden proportional ist, so kann r als constant angesehen werden. Man kann als sehr nahezu richtig annehmen, dafs in den einfachen permanenten Gasen kein anderer Widerstand gegen die Ausdehnung existirt, als das constante allgemeine Beharrungs-Vermögen.

Will man die arbeitende Kraft der Wärme im Gase allein haben, so mufs p constant bleiben, denn eine Aenderung des Gewichtes p setzt eine dem Gase fremde Arbeit voraus; eine Gewichts-Verminderung arbeitet mit dem Gase, eine Gewichts-Vermehrung dagegen.

Digitized by Google

Soll das Gewicht ohne fremde Arbeit bis zum Volumen v_1 gehoben werden, so hat man einfach die Proportion:

$$v : e = v_1 : e_1.$$

Bei jenem Kreisprocefs ist das Gas gar nicht die Ursache der Bewegung, sie wird bewirkt durch ein anzubringendes Gegengewicht.

Das Gegengewicht, welches erforderlich ist, um das Gewicht p bei constanter Temperatur auf die Höhe dv zu heben, bestimmt sich:

$$p = \frac{e}{v^2} dv$$

und das Gegengewicht, welches ferner zugelegt werden mufs, um bei constanter Wärme das Gewicht p noch um $d_1 v$ höher zu heben, ist nach Vernachlässigung der unendlich kleinen Glieder zweiter Ordnung:

$$p_1 = \frac{e d_1 v - v de}{v^2},$$

wobei de sich durch die Gleichung bestimmt:

$$\left(\frac{dW}{de}\right) de + \left(\frac{dW}{d_1 v}\right) d_1 v = 0.$$

Denkt man sich nun die Ausdehnung durch ein allmähliches Vermehren des Gegengewichts und die Zusammendrückung durch ein allmähliches wieder Vermindern desselben geschehen, so ist im Ganzen während der Ausdehnung das Gegengewicht $\frac{de}{v} dv$ weniger vorhanden gewesen, als während der Zusammendrückung. Diese Gröfse ist der Effect des Processes, ist, in Gewicht ausgedrückt, das, was die geborgte Wärme bei dem beabsichtigten Kreisprocefs mehr genutzt, als geschadet hat. Ohne die geborgte Wärme wäre der Nutzen des Gases dem durch dasselbe verursachten Schaden gleich gewesen. Die geborgte Wärme ist nach der hier aufgestellten Hypothese:

$$dW = \frac{na}{a_1^2} e^2 dv.$$

Bei constantem de ist also die geborgte Wärme dem Effect des Kreisprocesses proportional. Der Werth de hängt

Digitized by Google

von einer fremden Kraft ab, mit welcher die geborgte Wärme aber mitarbeitet.

Verfasser ist der Meinung, dafs eine mechanische Wärmetheorie von wesentlich gleicher Grundanschauung ausgehen mufs.

Es möge erlaubt seyn, hier eine Betrachtung über die »latente Wärme« des Wasserdampfes anzuknüpfen.

Es sey V_0 die im gesättigten Dampf von 0° C. befindliche Wärmemenge, und V_1 habe dieselbe Bedeutung für 100°; es sey ferner W_0 die Wärme im Wasser von 0° und $W_0 + Q$ die im Wasser von 100°, alle Werthe auf die Masseneinheit bezogen, so hat man nach Regnault für die latente Wärme des Dampfes:

$$V_0 = W_0 = 606{,}5$$

$$V_1 - W_0 - t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3 = 536{,}5$$

unter t Centesimal-Temperatur verstanden. Folglich:

$$V_0 - V_1 + 100 + 0{,}2 + 0{,}3 = 70$$

d. h. V_0 ist kleiner als V_1.

Könnte man nun aber gesättigten Wasserdampf von 0° ohne Wärmeverlust bis zu der Dichte zusammendrücken, welche der gesättigte Dampf von 100° hat, so gelangt man zunächst zu dem Schlufs, dafs während des Zusammendrückens keine Condensation erfolgen, der Dampf sich vielmehr immer weiter vom Maximum der Spannkraft entfernen und zuletzt eine Temperatur erhalten würde, welche 100° bedeutend übersteigt. Wenn man den Ausdehnungscoëfficienten des Wasserdampfes zu 0,004 annimmt, so würde man, die hier aufgestellte Hypothese bei Seite gesetzt, nach Dulong dennoch haben:

$$T = 250° \,.\, 120{,}9^{\frac{0{,}421}{2}}$$

Die Zahl 120,9 ist das Dichtenverhältnifs:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_0} = \frac{p_1 T_0}{p_0 T_1} = \frac{760 \,.\, 273}{4{,}6 \,.\, 373}.$$

Man erhält hiernach eine Temperatur von:

Digitized by Google

$$686° - 250° = 436° \text{ C.}$$

und es müfste dem Dampfe eine bedeutende Wärmemenge entzogen werden, um ihn bis auf 100° abzukühlen.

Zur Hebung des Widerspruchs sind drei Annahmen denkbar:

1) Die Drucktemperaturen des Wasserdampfes weichen so bedeutend von obiger Formel ab, dafs statt eines Entfernens vom Maximum der Spannkraft vielmehr Condensationen während des Zusammendrückens eintreten.

2) Es können in zwei gleichen Dampfmassen von vollkommen gleichen Zuständen verschiedene Wärmemengen befindlich seyn, von den Umständen abhängig, ob der Dampf direct aus Wasser entstanden, oder ob er durch Druckänderung in den Zustand gebracht worden ist.

3) Das Lösen des Bandes, welches das Wasser als tropfbar flüssige Masse zusammenhält, hat eine gröfsere Wärme-Schwingungsintensität zur Folge, desto gröfser, je dichter das Wasser ist, und umgekehrt: *beim Uebergange des Dampfes in Wasser wird Wärme gebunden!* —

Zu der Vermuthung, dafs das Wasser die Wärme, welche es aufnimmt, theilweise binden möge, gelangt man, wenn man die Hypothese: die beiden Wirkungen der Wärme sind Factoren derselben, auch auf die Wärme im Wasser anwendet.

Es sey die Masseneinheit des Wassers von 0° C. zugleich die Raumeinheit, wobei von jeglicher Compression durch eigenen wie durch fremden Druck abstrahirt wird, und es sey W_0 die Wärmemenge dieses Wassers. Jeder Wärmezuwachs Q mufs auch einen Zuwachs der Wärmewirkungen hervorbringen. Ist t der Temperatur-Zuwachs und ε der Volumen-Zuwachs, so mufs zuvörderst seyn:

$$Q = u_1 r \varepsilon t$$

unter u_1 eine Constante und unter r den Widerstand des Wassers gegen die Ausdehnung verstanden.

Man hat nun $r\varepsilon$ als den mechanischen Effect der Wärme anzusehen und ihn dem Temperatur-Effect proportional zu setzen, also

Digitized by Google

$$r\varepsilon = u_2 t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

also

$$Q = ut^2.$$

Da nun aber die gesammte Wärme, soll sie geforderte Wirkungen hervorbringen, dem Volumen proportional seyn mufs, so ergiebt sich für die gesammte Wärme im Wasser der Ausdruck:

$$W = (W_0 + ut^2)(1 + \varepsilon) \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Wäre der Widerstand r constant, so wäre ε proportional t. Da letzteres nicht der Fall ist, so wird r mit dem Wachsen des Volumens abnehmen, und es läfst sich r als eine Function von t ansehen. Die einfachste Function, welche ein Minimum des Volumens giebt, ist:

$$r = \frac{u_3}{st - s_1}$$

s und s_1 fernere Constanten.

In Gleichung (1) substituirt:

$$\varepsilon = \frac{u_2}{u_3}(st^2 - s_1 t).$$

Findet das Minimum des Volumens bei $t = 4°$ statt, und ist $-0{,}000112$ der Minimalwerth von ε, so erhält man:

$$\varepsilon = 0{,}000007\,(t^2 - 8t). \quad . \quad . \quad (3)$$

Die Curve dieser Gleichung läuft mit den Beobachtungsresultaten bis gegen 25° hin ziemlich gut zusammen, von wo ab sie steiler wird. Es wäre möglich, dafs auch die von Stampfer durch Wägung erhaltenen Resultate nicht frei von einer Fehlerquelle für höhere Temperaturen seyen, doch werde auf die Gleichung (2) zurückgegangen.

Dieselbe bezieht sich nur auf positive t, und wenn man für gewisse negative Werthe von ε ein W erhält, welches kleiner ist als W_0, so verliert sie in dieser Form ebenfalls ihre Gültigkeit; man hat alsdann t als eine Function von W darzustellen, nämlich:

$$t = \sqrt{\frac{W - W_0 + \varepsilon W_0}{u(1 - \varepsilon)}}$$

ε absolut genommen.

Digitized by Google

Da W_0 constant ist, so läfst sich diese Gröfse analog dem Wärme-Ausdrucke für Gase durch

$$m_0 T_0^2 = m_0 273^2$$

ausdrücken; und wenn man $m^0 = 1$ setzt, so nimmt man damit die Wärmemenge im Wasser von 0° zu 273^2 an. Eben so kann man die Wärme im Wasser von der Temperatur T ausdrücken durch

$$W = m T^2 (1 + \varepsilon)$$

wobei m sich durch die Gleichung bestimmt:

$$m = \frac{273^2 + ut^2}{T^2}.$$

Wenn man nun aber versucht, in dem Ausdrucke für die specifische Wärme $\frac{dW}{dt}$ [1]) die Constante u durch die specifischen Wärmen zu bestimmen, welche Regnault auf Grund seiner ausgezeichneten Versuche berechnet hat, so ergiebt sich, dafs $\frac{dW}{dt}$ so bedeutend dagegen divergirt, dafs die Ursache davon nicht allein der etwaigen Divergenz des Werthes ε nach Gleichung (3) zugeschrieben werden kann, und wenn auch die Regnault'schen specifischen Wärmen eine etwas zu flache Curve geben mögen [2]), so können sie doch nicht so bedeutend von der Wahrheit abweichen. Will man die Hypothese, nach welcher die Gleichung (2) formirt ist, als an und für sich richtig festhal-

1) Die negativen Differentialquotienten für 0° und in der Nähe von 0° sind eben so ungültig, wie die Gleichung (2) in den erwähnten Fällen; auch ist es rathsam, überhaupt die niedrigen Temperaturen zum Vergleich zu vermeiden.

2) In dem Regnault'schen Ausdrucke für die mittlere specifische Wärme zwischen T und t_1:

$$x = \frac{(P_0 - p - \Pi)(t_1 - t_0)}{(P_1 - P_0 + p - \Pi)(T - t_1)}$$

multiplicirt sich irgend ein Fehler für t_1, das ist das beobachtete Maximum der Temperatur im Calorimeter. Wäre t_1 in Folge von Wärmeverlust des Calorimeters etwas zu klein, so wäre x nicht allein zu klein wegen des zu kleinen Zählers, sondern auch wegen des zu grofsen Nenners.

Digitized by Google

ten, so mufs man vermuthen, dafs in jener Gleichung noch eine Function fehle, welche die Zunahme von W geringer macht; man mufs vermuthen, dafs das Wasser die Schwingungsintensität der von ihm aus Gasen oder aus Wasser höherer Temperatur aufgenommenen Wärme verringere, und zwar je mehr, je dichter es ist. Diese Annahme würde den Umstand erklären, dafs die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes bei den bisher beobachteten Temperaturen geringer als die des Wassers gefunden worden, während doch eine bedeutend gröfsere Wärmemenge zum Bestehen des Dampfes bei derselben Temperatur mit dem Wasser gehört, während doch ferner die specifische Wärme des Wassers mit der sinkenden Temperatur sinkt, die des gesättigten Dampfes dagegen mit der rascher als die Temperatur T_1 sinkenden Dichte steigen mufs.

Demgemäfs hätte man das Glied ut^2 der Gleichung (2) oder, wenn die gesammte Wärme im Wasser mit der Ausdehnung freier wird, die ganze zweite Seite durch eine gerade Function von ε oder t zu dividiren, deren deductive Bestimmung wohl aber vorläufig wird dahin gestellt bleiben müssen.

Digitized by Google

IV. *Ueber das Schwefeltantal; von H. Rose.*

Schon vor langer Zeit, vor 36 Jahren, habe ich das Schwefelmetall dargestellt, und zwar indem ich Dämpfe vom Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur über Tantalsäure leitete [1]). Später hat Berzelius das auf diese Weise bereitete Schwefeltantal benutzt, um vermittelst desselben den Sauerstoffgehalt der Tantalsäure, und das Atomgewicht des Tantals zu bestimmen. Er glühte eine gewogene Menge des Schwefeltantals beim Zutritt der Luft, und schloſs aus der Menge der erhaltenen Tantalsäure auf den Sauerstoffgehalt derselben.

Ich hatte früher auf dieselbe Weise den Sauerstoffgehalt der Titansäure durchs Verbrennen des Schwefeltitans zu bestimmen gesucht, das ebenfalls vermittelst des Schwefelkohlenstoffs aus Titansäure erzeugt worden. Ich überzeugte mich aber später, daſs das durch diese Versuche erhaltene Resultat nicht ein richtiges seyn konnte, und schrieb dieſs dem Umstand zu, daſs das angewandte Schwefeltitan noch unzersetzte Titansäure enthalten hatte [2]).

Dieſs ist indessen nicht der alleinige Grund. Auch wenn das Schwefeltitan von unvollkommner Reinheit ist, so eignet es sich eben so wenig wie das auf ähnliche Weise dargestellte Schwefeltantal dazu, um durch seine Oxydation vermittelst Verbrennung sichere Schlüsse auf den Sauerstoffgehalt der metallischen Säuren zu ziehen. Ich bin jetzt überzeugt, daſs das Schwefeltitan, welches ich früher anwandte, um daraus das Atomgewicht des Titans zu bestimmen, rein war, oder nur Spuren von Titansäure enthielt, und nur ein später dargestelltes zeigte einen geringen Gehalt von Titansäure als ich es vermittelst trocknen Chlorgases zersetzte, was aber nur davon herrührte, daſs das Schwefeltitan sich schon bei gewöhnlicher Temperatur

1) Gilbert's Annalen der Physik Bd. 73, S. 139.
2) Pogg. Ann. Bd. 15, S. 145.

Digitized by Google

durch Chlorgas zersetzte, ehe aus dem Apparate alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden war.

Der eigentliche Grund, weshalb diese Schwefelverbindungen sich nicht zu dem Zwecke eignen, wozu Berzelius und ich sie angewandt hatten, ist der, dafs sie nicht den metallischen Säuren, die durch ihre Oxydation erzeugt werden, analog zusammengesetzt sind. Ich hatte wohl früher einige Versuche angestellt, um zu beweisen, dafs beim Titan das dargestellte Schwefeltitan in der Zusammensetzung der Titansäure entspräche; sie zeigten aber nur, dafs es nicht einen Ueberschufs von Schwefel enthalte. Ich digerirte nämlich das Schwefeltitan mit einer Lösung von Kalihydrat; es bildete sich titansaures Kali und eine Lösung von Schwefelkalium, die durch Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure nur Schwefelwasserstoffgas entwickelte und keinen Schwefel absetzte. Berzelius hat aber beim Schwefeltantal sich nicht durch Versuche überzeugt, ob das Schwefeltantal der Tantalsäure entspräche. Er nahm eine solche proportionale Zusammensetzung in beiden an, weil er meinte, dafs aller Schwefel, welcher bei der Darstellung des Schwefeltantals aus Tantalsäure vermittelst Schwefelkohlenstoffs durch Oxydation der Kohle auf Kosten der Tantalsäure frei wird, vom Tantal gebunden wird. Wenn man aber die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs über Tantalsäure leitet, so entweicht oft der freigewordene Schwefel mit dem überschüssigen Schwefelkohlenstoff ohne sich deutlich abzusetzen, während dieſs oft der Fall ist, wenn die Dämpfe desselben langsamer über die metallische Säure geleitet werden.

Im Allgemeinen ist der Schwefel, oder vielmehr ein Theil desselben, mit geringerer Verwandtschaft an Metalle gebunden, als der Sauerstoff. Viele Metalloxyde, welche durch stark erhöhte Temperatur nicht einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren, geben oft in den proportionalen Schwefelungsstufen durchs Erhitzen beim völligen Ausschlufs der Luft einen Theil des Schwefels ab. Es gehören besonders hierzu diejenigen Schwefelverbindungen, deren entspre-

Digitized by Google

chende Oxyde schwache Basen oder metallische Säuren bilden. Die bekanntesten davon sind folgende:

1. Das *Schwefelkupfer*, CuS; es entspricht dem Kupferoxyde, kann aber nur auf nassem Wege dargestellt werden, weil es sich durchs Erhitzen beim Ausschlufs der Luft in das dem Kupferoxydule analoge Schwefelkupfer Cu^2S verwandelt.

2. Das dem Eisenoxyd analoge *Schwefeleisen* FeS^3 welches man nach Berzelius auf nassem Wege erhält, wenn eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in Schwefelammonium tropfenweise gegossen wird, und das man auch auf trocknem Wege darstellen kann, wenn man über Eisenoxyd einen Strom von Schwefelwasserstoffgas bei 100° so lange leitet, als sich noch Wasser erzeugt Es verliert beim Ausschlufs der Luft durch eine erhöhte Temperatur, bei welcher das Eisenoxyd nicht verändert wird, einen Theil des Schwefels.

3. Das höchste *Schwefelantimon* SbS^5 verliert leicht beim Ausschlufs der Luft durch gelindes Erhitzen vor dem Glühen 2 Atome Schwefel und verwandelt sich in gewöhnliches Schwefelantimon SbS^3. — Die jenem Schwefelmetall entsprechende Antimonsäure verliert, aber erst beim Glühen, wesentlich nur 1 Atom Sauerstoff, indem sie sich in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt.

4. Das der Vanadinsäure analoge *Schwefelvanadin* VS^3 geht durch erhöhte Temperatur in die niedrigere Schwefelungsstufe VS^2 über, während die Vanadinsäure, $\dot{\dot{V}}$, bis zur Weifsgluht erhitzt werden kann, ohne Sauerstoff zu verlieren.

5. Das *Schwefelmolybdän* MoS^3, welches man durch Molybdänsäure vermittelst Schwefelwasserstoffs erhält, bildet durchs Erhitzen die Schwefelungsstufe MoS^2, indem es Schwefel abgiebt, während die Molybdänsäure durchs Glühen sublimirt werden kann, ohne Sauerstoff zu verlieren.

6. Eben so verhält sich das *Schwefelwolfram* WS^3,

Digitized by Google

das sich durch Glühen beim Ausschlufs der Luft unter Entwickelung von Schwefel in die Schwefelungsstufe WS^2 verwandelt, während die Wolframsäure ohne Zersetzung einer starken Glühhitze ausgesetzt werden kann.

7. Das dem Zinnoxyde entsprechende gelbe *Schwefelzinn* SnS^2 verliert beim Erhitzen Schwefel und geht, je nachdem dasselbe schwächer oder stärker angewandt wird, in niedrigere Schwefelungsstufen, in Sn^2S^3 und endlich in SnS über.

Gerade die Schwefelmetalle also, deren entsprechende Oxyde metallische Säuren bilden, welche mit der Titansäure und der Tantalsäure Aehnlichkeit haben, können beim Glühen nicht bestehen, ohne nicht Schwefel zu verlieren, und sich in niedrigere Schwefelungsstufen zu verwandeln. Es wäre daher auffallend, wenn diefs beim Schwefeltitan und dem Schwefeltantal stattfinden sollte. Mannigfaltige Untersuchungen haben mir jetzt auch gezeigt, dafs die Schwefelverbindungen des Tantals, welche beim Glühen erzeugt werden, nicht der Tantalsäure entsprechend zusammengesetzt sind.

Das Schwefeltantal wurde zu diesen Versuchen nach zwei Methoden bereitet. Entweder wie in ganz früherer Zeit, und wie es auch Berzelius gethan, durch Behandlung der Tantalsäure mit Schwefelkohlenstoff oder durch Zersetzung des Tantalchlorids vermittelst Schwefelwasserstoffs.

1) *Schwefeltantal durch Behandlung der Tantalsäure mit Schwefelkohlenstoff erhalten.*

Die Verwandlung der Tantalsäure in Schwefeltantal durch die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs geschieht möglichst vollständig nur bei einer Temperatur, welche der Weifsgluht sich nähert. Wendet man mindere Hitzgrade an, so enthält das Schwefelmetall Tantalsäure und zwar oft in nicht unbeträchtlicher Menge. Die Operation kann daher nur in einer Porcellanröhre gelingen, die in einem gut ziehenden Windofen einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt wird. Während des Erkaltens wurde sorgfältig fort-

Digitized by Google

gefahren, die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs darüber zu leiten.

Das so erhaltene Schwefeltantal ist zwar grauschwarz, wie ich es auch früher angegeben habe; reibt man es aber in einem kleinen Mörser von durchscheinendem Agat, so wird es stark metallisch glänzend und von sehr deutlich messinggelber Farbe.

1,124 Grm. dieses Schwefelmetalls wurden der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt. Während, wie wir weiter unten sehen werden, es charakteristisch für Schwefeltantal ist, wenn es nicht einer so hohen Temperatur wie dieses ausgesetzt gewesen ist, schon bei der gewöhnlichen Temperatur von diesem Gase zersetzt zu werden, fand hingegen innerhalb 24 Stunden bei diesem keine Einwirkung statt. Erst als nach dieser Zeit der Apparat, aus welchem sich das Chlorgas entwickelte, erwärmt wurde, und daher dasselbe bei einer etwas höheren Temperatur mit dem Schwefelmetall in Berührung kam, erfolgte eine wiewohl sehr geringe Zersetzung; das Schwefelmetall erwärmte sich ein wenig und überzog sich mit einer dünnen gelben Schicht; dann aber erkaltete es wieder vollständig, und es hörte jede fernere Einwirkung auf. Als nun die Kugel mit dem Schwefelmetall etwas erhitzt wurde, fing an Chlorschwefel und Chlortantal überzudestilliren, aber nur durch fortgesetzte Erwärmung war es möglich, die vollständige Zersetzung zu bewirken. Als sich kein gelbes Sublimat mehr zeigte, blieb in der Kugel eine kleine Menge eines schwarzen wolligen Rückstandes, der auch beim stärkeren Erhitzen der Einwirkung des Chlorgases widerstand. Das Gewicht desselben betrug 0,046 Grm. Beim Glühen dieses Körpers fand keine lebhafte Verbrennung statt, er blieb grau, und wog darauf 0,036 Grm. Durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser wurde eine Tantalsäure erhalten, die nicht rein weifs war, und nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure 0,031 Grm. wog. In der Chlorwasserstoffsäure war eine Spur von

Digitized by Google

Eisenoxyd. Es besteht der schwarze Rückstand, wie dieſs sich auch noch aus den weiter angeführten Versuchen ergiebt, wesentlich aus Schwefeltantal, das nur mit etwas Kohle gemengt ist und das durch diese Einmengung, so wie wahrscheinlich auch durch seine gröſsere Dichtigkeit, der Einwirkung des Chlorgases widersteht. — Auch Berzelius erhielt bei der Behandlung des Schwefeltantals mit Chlorgas eine geringe Menge eines ähnlichen Rückstandes.

Die Destillationsproducte wurden in Wasser geleitet, und so viel Chlorgas nach und nach entwickelt, daſs aller durch Zersetzung des Chlorschwefels ausgeschiedener Schwefel vollständig aufgelöst wurde. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt, erhitzt, die ausgeschiedene Tantalsäure filtrirt und so lange ausgewaschen bis das Waschwasser keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigte. Aus der sauer gemachten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt. Es wurden 0,961 Grm. Tantalsäure und 2,257 Grm. schwefelsaure Baryterde erhalten. Dieſs entspricht 0,7797 Grm. Tantal und 0,311 Grm. Schwefel, oder 71,49 Proc. Tantal und 28,51 Proc. Schwefel. — Von der angewandten Menge des Schwefeltantals, 1,124 Grm., ist es zweckmäſsiger nicht 0,046 Grm. des schwarzen Rückstandes, sondern nur 0,036 Grm. abzuziehen, weil derselbe vor dem Erhitzen Feuchtigkeit anzog, und nicht mit Genauigkeit gewogen werden konnte. Es giebt dieſs 1,088 Grm.; was nicht sehr abweicht von 1,0907 Grm. oder der Menge, die sich aus den erhaltenen Quantitäten von Tantal und von Schwefel ergiebt.

Das untersuchte Schwefeltantal stimmt hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit keiner Verbindung des Tantals mit dem Schwefel überein, die nach einem bestimmten einfachen Verhältnisse zusammengesetzt ist. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Tantals haben der Berechnung nach folgende Zusammensetzung im Hundert:

	$Ta+2S$	$2Ta+3S$	$Ta+S$
Tantal	68,26	74,14	81,14
Schwefel	31,74	25,86	18,86
	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

Bei der erhöhten Temperatur, die bei der Bereitung des Schwefeltantals angewandt werden mufste, hatte sich wahrscheinlich 2Ta+3S gebildet, das beim langsamen Erkalten in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf sich mit noch etwas mehr Schwefel verband, aber doch nicht die Verbindung bilden konnte, welche der Tantalsäure entsprechend zusammengesetzt ist.

Dasselbe Schwefeltantal wurde beim Zutritt der Luft geröstet, und in Tantalsäure verwandelt, die in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht wurde, um sie von aller Schwefelsäure zu befreien. 1,163 Grm. des Schwefeltantals gaben auf diese Weise 1,041 Grm. Tantalsäure, oder 100 Theile des Schwefelmetalls gaben 89,51 Theile von Tantalsäure. Diefs ist gerade dieselbe Menge, die auch Berzelius durch Rösten des Schwefeltantals erhalten hat; er hat also ein Schwefelmetall von gleicher Zusammensetzung untersucht.

Wurde die erhaltene Tantalsäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so wurde dasselbe Gewicht an Tantalsäure erhalten.

89,51 Th. Tantalsäure enthalten 72,6 Tantal. Es ist diefs also fast dieselbe Menge, wie sich aus der Zersetzung des Schwefeltantals vermittelst Chlorgas ergeben hat. Es folgt auch hieraus, dafs der schwarze Rückstand, der bei der Behandlung mit Chlorgas zurückbleibt, wesentlich auch aus Schwefeltantal bestand.

Es ist zu bedauern, dafs als Berzelius das Schwefeltantal durch Chlorgas zersetzte, er nicht wenigstens die Menge der Schwefelsäure und des Schwefels bestimmt hat, die er bei dieser Zersetzung erhielt, was mit keinen Schwierigkeiten verknüpft gewesen wäre. Er würde sich dann leicht überzeugt haben, dafs die Menge der durch Rösten erhaltenen Tantalsäure nicht ein richtiges Aequivalent des angewandten Schwefeltantals gewesen wäre.

Das Schwefeltantal von dieser Bereitung wurde einer höheren Temperatur, aber nicht einer so hohen, als zu

Digitized by Google

seiner Bereitung erforderlich war, in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas ausgesetzt. Es zeigte sich aufser Schwefelwasserstoffgas auch ein geringer Absatz von Schwefel. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis das darüber geleitete Gas in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd keine Bräunung mehr hervorbrachte. 1,562 Grm. des Schwefelmetalls wogen nach dem Versuch 1,554 Grm., und hatten daher einen Verlust von nur 0,51 Proc. an Schwefel erlitten. Das Schwefeltantal hatte durchs Glühen in einem Wasserstoffgasstrome nicht die Eigenschaft verloren, durchs Reiben in einem Agatmörser eine messinggelbe Farbe zu zeigen. — Enthielt das angewandte Schwefeltantal auf 72,6 Proc. Tantal 27,4 Proc. Schwefel, so bestand das im Wasserstoffgasstrome geglühte im Hundert aus 72,97 Proc. Tantal und 27,03 Schwefel.

Auch dieses im Wasserstoffgasstrome geglühte Schwefeltantal wurde der Einwirkung des Chlorgases unterworfen. 1,541 Grm. hinterliefsen einen Rückstand von 0,079 Grm. von schwarzer Farbe. Die Destillationsproducte lieferten bei der Zersetzung durch Wasser 1,313 Grm. Tantalsäure, 2,950 Grm. schwefelsaurer Baryterde und 0,001 Grm. Schwefel, was 1,065 Grm. Tantal und 0,407 Grm. Schwefel entspricht. Das giebt das Verhältnifs im Hundert von 72,4 Tantal und 27,6 Schwefel.

Dafs der geringe schwarze Rückstand, welcher bei der Behandlung des Schwefeltantals mit Chlorgas zurückbleibt, und der Einwirkung desselben hartnäckig widersteht, aus Schwefeltantal von gröfserer Verdichtung, vielleicht mit ein wenig Kohle gemengt, besteht, ergiebt sich aus einer ferneren Untersuchung. 0,076 Grm. desselben (welche indessen nicht mit grofser Genauigkeit gewogen werden konnten) wurden mit vielem kohlensaurem Natron gemengt, und das Gemenge vorsichtig nach und nach in schmelzendes chlorsaures Kali getragen. Die Oxydation geschah mit Feuererscheinung, nach welcher das Ganze noch bei einer stärkeren Hitze geschmolzen und darauf mit Wasser behandelt wurde. Es schied sich ein unlöslicher Rückstand von

Digitized by Google

grauer Farbe aus. Die Flüssigkeit wurde durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und darauf mit Ammoniak neutralisirt. Das Ungelöste war nach dem Glühen noch von dunkelgrauer Farbe und wog 0,056 Grm. Die davon filtrirte Flüssigkeit, sauer gemacht, gab mit Chlorbaryum 0,035 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Wären jene 0,056 Grm. reine Tantalsäure, so würde der Rückstand aus 0,045 Tantal und nur 0,005 Schwefel bestanden haben. Der grofse Verlust ist beonders dadurch entstanden, dafs der Körper, der ganz von Chlor durchdrungen war, sich nicht mit Genauigkeit wägen liefs. Aber die erhaltene Tantalsäure war von dunkelgrauer Farbe, und bestand wohl noch zum grofsen Theile aus unzersetztem Schwefeltantal, das durch langes und anhaltendes Erhitzen und Glühen eine grofse Dichtigkeit erhalten hatte.

Es war nun noch zu untersuchen, ob, wenn Tantalsäure vermittelst Schwefelkohlenstoffs in Schwefeltantal verwandelt worden ist, letzteres durchs Glühen beim Zutritt der Luft dieselbe Menge von Tantalsäure giebt, die zu seiner Darstellung angewandt worden. 2,448 Grm. Tantalsäure auf einem Porcellanschiff in einer Porcellanröhre der Weifsgluht ausgesetzt, während Schwefelkohlenstoffdampf vermittelst eines Stromes von Wasserstoffgas darüber geleitet wurde, gaben 2,668 Grm. Schwefeltantal, oder 100 Theile Tantalsäure 109,00 Th. der Schwefelverbindung. 0,613 Grm. derselben, die also 0,562 Grm. Tantalsäure entsprechen, gaben durchs Rösten 0,561 Grm. Tantalsäure. Beim Rösten des Schwefeltantals erhält man also genau dieselbe Menge von Tantalsäure wieder, die zur Bereitung angewandt worden. Es war diefs zwar vorauszusehen; wir werden indessen später sehen, dafs das Resultat dieses Versuchs von einer gewissen Wichtigkeit ist.

Dafs das Schwefeltantal, je nachdem es bei stärkerer oder bei schwächerer Hitze erhalten worden ist, von verschiedenen Graden der Dichtigkeit erhalten werden kann, ergiebt sich aus einer Reihe von Versuchen.

Es wurde Tantalsäure in einer Kugelröhre von Glas

Digitized by Google

geglüht, während die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs darüber geleitet wurden. Bei diesen Versuchen werden andere Resultate erhalten, je nachdem die Tantalsäure aus Tantalchlorid durch Zersetzung vermittelst Wassers erhalten worden war, oder durchs Schmelzen mit zweifachschwefelsaurem Kali, in welchem Falle sie eine weit gröfsere Dichtigkeit besitzt. Die Versuche wurden immer so lange fortgesetzt, bis nach oftmals erneutem Glühen in der Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf keine Gewichtszunahme mehr stattfand, und das Gewicht sich vollkommen gleich blieb.

I. 3,550 Grm. Tantalsäure aus dem Chloride gaben 3,846 Grm. Schwefeltantal, oder 100 Theile der Säure gaben 108,34 Theile des Schwefelmetalls.

II. 1,364 Grm. Tantalsäure aus dem Chloride gaben 1,449 Grm. Schwefeltantal, oder 100 Theile Tantalsäure nur 106,23 Theile Schwefeltantal.

III. 3,061 Grm. Tantalsäure mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen gaben nur 3,170 Grm. Schwefeltantal oder 100 Theile des erstern 103,56 Theile Schwefeltantal.

IV. 4,728 Grm. Tantalsäure ebenfalls mit zweifachschwefelsaurem Kali geschmolzen gaben 4,889 Grm. Schwetantal, oder 100 Theile Tantalsäure 103,40 Theile Schwefelmetall.

Schon aus diesen Resultaten geht hervor, dafs die verschiedenen Mengen des erhaltenen Schwefeltantals nicht rein seyn konnten, sondern noch Tantalsäure enthalten mufsten. Denn wenn sich hierbei aus der Säure nur die Verbindung $2Ta + 3S$ gebildet haben sollte, so hätten 100 Tantalsäure 109,43 Schwefeltantal geben müssen.

Alle diese Arten des Schwefelmetalls, auch die welche aus der mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzenen Tantalsäure dargestellt worden waren, sahen zwar schwarz oder grünlich schwarz aus; beim Reiben indessen in einem kleinen Agatmörser erhielten sie alle eine messinggelbe

Digitized by Google

Farbe. In dieser Hinsicht gleichen sie dem in der Weifsgluth dargestellten Schwefelmetall.

Sie unterschieden sich indessen zuerst wesentlich dadurch, dafs sie beim Erhitzen in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre bei weitem mehr Schwefel verloren, als die in der Weifsgluht dargestellte Verbindung. 1,388 Grm. Schwefelmetall von dem Versuch IV wogen, nachdem sie so lange in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht worden waren, bis durch eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd kein Schwefelwasserstoffgas in dem entweichenden Gase mehr entdeckt werden konnte, und bei mehreren Wägungen kein Gewichtsverlust mehr stattfand, 1,322 Grm. Während der ganzen Operation entwickelte sich nur Schwefelwasserstoffgas und es konnte kein Anflug von Schwefel wahrgenommen werden. Der Gewichtsverlust betrug also 0,056 Grm., und das Schwefeltantal hatte 4,03 Proc. Schwefel verloren.

Beim Reiben im Agatmörser zeigte dieses Schwefeltantal keine messinggelbe, sondern nur eine schwarze Farbe, und unterschied sich dadurch wesentlich von dem in der Weifsgluht erhaltenen, und im Wasserstoffstrome erhitzten Schwefeltantal, dafs es durch diese Behandlung auch nur eine unbedeutende Menge von Schwefel verloren hatte.

Es unterscheidet sich aber ferner das bei nicht so hoher Temperatur erhaltene Schwefeltantal von dem in der Weifsgluht dargestellten, besonders dadurch, dafs es bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch von einem Strome von kaltem Chlorgas angegriffen, und ganz dadurch zersetzt wird. — 1,493 Grm. Schwefeltantal, ebenfalls aus dem Versuche IV wurden der Einwirkung des Chlorgases unterworfen. So wie das Gas das Schwefelmetall berührte, fand eine so heftige Zersetzung statt, dafs die Kugel so heifs wurde, dafs sie nicht mit der Hand berührt werden konnte. Es destillirte Chlorschwefel über, und der ganze Inhalt der Kugel war mit gelbem wolligem Chlorid angefüllt. Als dasselbe im Chlorgasstrome abdestillirt wurde, blieb eine beträchtliche Menge eines weifsen Rückstandes zurück, der

Digitized by Google

auch beim stärkeren Erhitzen kein Chlorid mehr gab, und wesentlich aus Tantalsäure bestand. Ihr Gewicht war 0,450 Grm. Als sie aber mit Ammoniak-haltigem Wasser behandelt, und ausgewaschen wurde, wog sie nach dem Glühen nur 0,434 Grm.

Die Destillations-Producte wurden durch Wasser zersetzt, und es war so viel Chlorgas durch die Flüssigkeit geleitet worden, dafs aller Schwefel vollständig oxydirt worden war. Es wurden erhalten 0,930 Grm. Tantalsäure und 2,333 Grm. schwefelsaure Baryterde, welche 0,755 Grm. Tantal und 0,321 Grm. Schwefel enthalten. Diefs giebt ein Verhältnifs im Hundert von 70,17 Tantal und 29,83 Schwefel.

Es wäre diefs ein sehr schwefelreiches Schwefeltantal. Es fragt sich indessen, ob das untersuchte Schwefelmetall in der That diese Zusammensetzung hatte.

Wir haben gesehen, dafs bei der Behandlung desselben mit Chlorgas eine bedeutende Menge von Tantalsäure zurückblieb. Der gröfste Theil derselben war unstreitig wohl schon in dem angewandten Schwefelmetall enthalten, und war, bei der nicht zu hohen Temperatur während der Bereitung, der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs entgangen, der erst in der Weifsgluht die Tantalsäure vollständig zersetzt. Ich lasse es unausgemacht, ob diese Tantalsäure in dem Schwefelmetall eingemengt war, oder damit eine chemische Verbindung, ein Oxysulphuretum, bildete.

Ein Theil dieser Tantalsäure, wenn auch nur ein geringer, ist aber dadurch entstanden, dafs das Chlorgas schon auf das Schwefeltantal einwirkte, ehe alle atmosphärische Luft aus dem Apparate vertrieben war. Dadurch entstand etwas Tantalsäure, und das Schwefeltantal enthielt daher wohl etwas mehr Tantal und weniger Schwefel, als oben angegeben worden ist. Fügt man daher zu der Menge des Tantals und des Schwefels oder zu 1,076 Grm. noch die Menge der Tantalsäure, die der Einwirkung des Chlors widerstanden, so erhält man am Gewicht mehr, als angewandt wurde.

Digitized by Google

2) *Schwefeltantal durch Behandlung des Tantalchlorids vermittelst Schwefelwasserstoff erhalten.*

Die Darstellung des Schwefeltantals nach dieser Methode geschah auf folgende Weise: Es wurden mit Tantalchlorid mehrere Glasröhren gefüllt, welche an beiden Seiten zu Spitzen ausgezogen worden waren, die nach der Füllung zugeschmelzt wurden. Das Chlorid war mit aller Sorgfalt bereitet worden, so dafs es keine Tantalsäure enthalten konnte. Diese Glasröhren wurden in eine grofse Glasröhre von weitem Durchmesser gebracht, nachdem vorher die Spitzen an beiden Seiten abgebrochen worden waren, und nun schnell sorgfältig getrocknetes Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet. Die mit Tantalchlorid gefüllten Röhren waren so in die weite Glasröhre gelegt worden, dafs noch ein grofser Theil derselben, welche überhaupt 6 Fufs lang war, an einem Ende nichts davon enthielt. Nachdem das Gas bei der gewöhnlichen Temperatur mehrere Stunden durch die Röhre geleitet worden war, wurde das gelbe Chlorid auf der Oberfläche sehr langsam schwarz; darauf wurde die Röhre nach und nach bis zum Glühen gebracht, doch mit der Vorsicht, dafs der Theil derselben, in welchem sich kein Chlorid befand, und der von dem Entwickelungsapparat des Schwefelwasserstoffgases am entferntesten war, zuerst erhitzt wurde, und darauf allmählich das Chlorid selbst. Während die Einwirkung des Gases in der gewöhnlichen Temperatur so unbedeutend war, dafs ich sie früher, als ich sie nicht hinreichende Zeit hindurch fortdauern liefs, ganz übersah, war sie beim Erhitzen sehr stark, und das gebildete Schwefeltantal wurde, obgleich das Gas nur langsam strömte, so weit fortgeführt, dafs ein Theil aus der sehr langen Röhre fortgetrieben wurde. Die Erzeugung des Schwefelmetalls schien nur dann besonders statt zu finden, wenn ein Gemenge von Dämpfen des Tantalchlorids und von Schwefelwasserstoff stark geglüht wurde; bei minder starker Hitze schien sich das Chlorid in der Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas zu verflüchtigen, ohne sich stark zu zersetzen. Deshalb wurde besonders der

Digitized by Google

leere Theil der Glasröhre bis zum stärksten Glühen gebracht, und der mit Chlorid angefüllte nur gegen das Ende der Operation längere Zeit hindurch eben so stark erhitzt.

Wegen der scheinbaren Verflüchtigung des Schwefeltantals konnte nicht mit Sicherheit beobachtet werden, ob dabei eine Abscheidung von Schwefel erfolgte; es liefs sich nur mit völliger Gewifsheit entscheiden, dafs hierbei nicht die Bildung der geringsten Menge von Wasser stattfand.

Der Versuch wurde immer so lange fortgesetzt, bis nicht die kleinste Entwickelung von Chlorwasserstoffgas bemerkt werden konnte.

Ein Theil des erzeugten Schwefeltantals war in den Glasröhren geblieben, in welchem das Chlorid eingeschlossen war; ein grofser Theil desselben indessen hatte sich in dem leeren Theil der grofsen Glasröhre abgesetzt. Das in den kleineren Glasröhren eingeschlossene Schwefelmetall war von rein schwarzer Farbe, zeigte aber beim Reiben im Agatmörser Metallglanz und eine messinggelbe Farbe. Das in dem leeren Theile der grofsen Glasröhre enthaltene Schwefeltantal war zwar auch schwarz, aber an den Wänden der Glasröhre hatten sich Krusten abgesetzt, die ein krystallinisches Ansehen und messinggelbe Farbe hatten und dem Schwefelkies nicht ganz unähnlich waren.

Wurde das aus dem Tantalchlorid auf diese Weise erhaltene Schwefelmetall in einer Porcellanröhre in einem Windofen einer sehr hohen Temperatur, der Weifsgluht, in einem Strome von trocknem Schwefelwasserstoffgas länger als drei Stunden hindurch ausgesetzt, so hatte es eine minder schwarze Farbe angenommen und war zum Theil mit einem weifsen Körper gemengt. Beim Reiben in einem kleinen Agatmörser zeigte sich zwar auch die messinggelbe Farbe des Schwefeltantals; an manchen Stellen war aber dasselbe so mit dem weifsen Körper gemengt, dafs die Farbe nach dem Reiben aschgrau erschien. Dieser weifse Körper war Schwefelkiesel, der sich durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs bei der sehr hohen Temperatur

Digitized by Google

auf die Kieselsäure der Porcellanröhre an manchen Stellen gebildet hatte.

Wurde das aus Tantalchlorid vermittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Schwefeltantal mit Chlorgas behandelt, so wurde es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark angegriffen, und die Glaskugel, in welcher es lag wurde heifser als bei dem Schwefeltantal, das bei nicht zu hoher Temperatur vermittelst Schwefelkohlenstoffs erhalten worden war, wenn dasselbe mit Chlorgas behandelt wurde. Ein Theil vom Tantalchlorid und vom Chlorschwefel destillirte durch die von selbst entstandene Hitze ab, das Uebrigbleibende schützte aber das noch nicht Zersetzte gegen die Einwirkung des Chlorgases, so dafs etwas äufsere Erhitzung angewandt werden mufste, um die vollständige Zersetzung zu bewirken, und um die Zersetzungsproducte abzudestilliren, welche in Wasser geleitet wurden.

Es blieb in der Kugel eine geringe Menge eines weifsen Rückstandes, der auch bei stärkerer Hitze der Einwirkung des Chlorgases widerstand. Es war diefs Tantalsäure, die, da das Schwefelmetall keinen Sauerstoff enthalten konnte, nur dadurch entstanden war, dafs das Chlorgas schon mit Heftigkeit auf das Schwefeltantal wirkte, als dasselbe zum Theil noch mit atmosphärischer Luft umgeben war. Aber diese Tantalsäure ist nicht rein; sie enthält noch viel Chlorid, und ist ein Aci-Chlorid, das nicht mit gehöriger Genauigkeit gewogen werden kann.

1,775 Grm. des Schwefeltantals durch Chlorgas zersetzt, gaben 0,296 Grm. von diesem Rückstand; ferner 1,555 Grm. Tantalsäure und 3,030 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diese entsprechen 1,262 Grm. Tantal und 0,425 Grm. Schwefel. Rechnet man dazu noch 0,296 Grm. des Rückstandes, so erhält man 1,983 Grm.; was bedeutend mehr als die angewandte Menge ist, woraus sich mit Sicherheit ergiebt, dafs dieser Rückstand keine reine Tantalsäure seyn konnte. Es ist daher rathsam, nur die Menge des erhaltenen Schwefels als sicher anzunehmen, und das angewandte Schwefelmetall, als bestehend aus 0,425 Grm. Schwefel und 1,350 Tantal

Digitized by Google

zu betrachten. Im Hundert wäre es dann zusammengesetzt aus 23,94 Schwefel und 76,06 Tantal.

Als von einer anderen Bereitung des Schwefeltantals zwei verschiedene Mengen derselben durch Chlorgas auf dieselbe Weise zersetzt wurden, wurden aus 1,026 Grm. des Schwefelmetalls 0,247 Grm. Schwefel und aus 1,013 Grm. 0,244 Grm. Schwefel erhalten. Hiernach ist das Schwefeltantal in diesen beiden Mengen zusammengesetzt im Hundert aus:

	I.	II.
Tantal	75,93	75,91
Schwefel	24,07	24,09
	100,00	100,00.

Es wäre dieſs wesentlich das Schwefeltantal 2Ta+3S, nur mit einer etwas geringeren Menge von Schwefel.

Es ist indessen möglich, daſs der Rückstand, der der Behandlung des Chlorgases widerstand, auch etwas Schwefelsäure enthielt, was nicht untersucht wurde. Dann wäre der Schwefelgehalt etwas zu gering angegeben.

Schwefeltantal, das zu anderen Zeiten, aber auf dieselbe Weise bereitet worden, gab bei der Untersuchung etwas andere Resultate.

0,684 Grm. gaben durchs Glühen beim Zutritt der Luft 0,596 Grm. Tantalsäure. Dieſs entspricht einer Zusammensetzung von 70,61 Tantal und 29,39 Schwefel.

0,826 Grm. Schwefeltantal zu einer andern Zeit bereitet gaben auf dieselbe Weise behandelt 0,738 Grm. Tantalsäure. Die daraus berechnete Zusammensetzung des Schwefelmetalls im Hundert ist 72,5 Tantal und 27,5 Schwefel.

Aus allen diesen Versuchen ergiebt sich nun wohl zur Genüge, daſs keins der erhaltenen Arten des Schwefelmetalls der Tantalsäure proportional seyn kann, sondern daſs dieselben nach der verschiedenen Bereitung nicht ganz gleich zusammengesetzt sind, daſs keins derselben aber so viel Schwefel enthält, um die höchste Schwefelverbindung zu bilden.

Ich will hier noch darauf aufmerksam machen, daſs bei

Digitized by Google

der Zersetzung des Schwefelmetalls vermittelst Chlorgas nicht eine ähnliche Verhindung des Chlorids mit Chlorschwefel erhalten werden kann, wie ich sie bei Behandlung des Schwefelzinns $Zn S^2$, und selbst auch des Schwefeltitans und des Schwefelantimons mit Chlorgas darstellte [1]). Wenn eine Verbindung von Tantalchlorid mit Schwefelchlorid in dem wolligen gelben Ueberzuge enthalten ist, der bei gewöhnlicher Temperatur sich durch Einwirkung von Chlorgas auf Schwefeltantal bildet, so ist sie von so loser Verwandtschaft, dafs sie durchs Erhitzen in ihre Bestandtheile zerfällt.

Ich habe versucht das Schwefeltantal noch auf andere Weise darzustellen, welche aber keine günstigen Resultate gegeben hat.

Wird über Tantalsäure während des Glühens Schwefelwasserstoffgas geleitet, so bildet sich in der That eine höchst kleine Menge von Schwefeltantal. Die Säure wird grau, aber die Menge des erzeugten Schwefelmetalls ist so gering, dafs die Bildung von Wasser nicht wahrgenommen werden kann, weil es durch das Schwefelwasserstoffgas als Dampf fortgeführt wird. Dahingegen konnten geringe Mengen von ausgeschiedenem Schwefel wahrgenommen werden, dessen Ausscheidung aber wohl vorzüglich der lange anhaltenden Einwirkung der Rothgluht auf das Schwefelwasserstoffgas zugeschrieben werden kann. — Der Versuch wurde bei starker Rothgluht in einer starken Glasröhre von engem Durchmesser mehrere Stunden hindurch fortgesetzt. Das erhaltene graue Pulver zeigte indessen beim Verbrennen eine kleine Schwefelflamme. 0,989 Grm. davon verwandelten sich durchs Glühen an der Luft in 0,980 Grm. Tantalsäure; der Schwefelgehalt in dem grauen Pulver war also ein sehr geringer. — Bei Anwendung von Weifsgluht kann vielleicht die Tantalsäure sich durch Schwefelwasserstoffgas in einem höheren Maafse, doch schwerlich vollständig zersetzen.

Wenn man die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über

1) Pogg. Ann. Bd. 42, S. 517.

Digitized by Google

erhitztes Tantalchlorid leitet, so wird es nicht davon zersetzt, ein Erfolg, der vorauszusehen war, da Kohle bekanntlich nur sehr mittelbar sich mit Chlor verbindet. Man kann das Chlorid in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf, ohne dafs es sich verändert, sublimiren, wenn sorgfältig während des Versuchs jeder Zutritt von atmosphärischer Luft vermieden wird, in welchem Falle sogleich etwas Schwefeltantal entsteht. — Enthält aber das Tantalchlorid etwas Säure, so wird diese sogleich beim Erhitzen durch den Schwefelkohlenstoffdampf geschwärzt und in Schwefeltantal verwandelt. Es ist der Schwefelkohlenstoff daher ein zweckmäfsiges Mittel einen Sauerstoffgehalt in Chloriden zu entdecken.

Das Schwefeltantal wird von manchen Reagentien zwar leichter, von anderen aber noch schwerer angegriffen als das metallische Tantal. — Durch Chlorwasserstoffsäure wird es auch durch längeres Kochen nicht zersetzt. Es behält seine Farbe und die Chlorwasserstoffsäure enthält keine Tantalsäure aufgelöst.

Dagegen wird es durchs Kochen mit Salpetersäure zersetzt; es verliert unter Entwickelung von rothen Dämpfen dadurch seine Farbe, wird weifs und in Tantalsäure verwandelt. Dabei scheidet sich nicht Schwefel aus, sondern derselbe wird gleichmäfsig mit dem Tantal oxydirt. Die Zersetzung geschieht indessen sehr langsam. Etwas aber nicht viel stärker wirkt Königswasser auf Schwefeltantal ein.

Von der Schwefelsäure wird das Schwefeltantal beim Erhitzen nur sehr langsam angegriffen, und nur dann besonders, wenn der gröfste Theil der concentrirten Säure durchs Erhitzen verflüchtigt worden ist.

Mit Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale erhitzt wird es so wenig angegriffen, dafs man einen Geruch von Schwefelwasserstoff nicht bemerken kann. Die abgegossene Säure enthält indessen Tantalsäure aufgelöst, und giebt einen Niederschlag durch Uebersättigung von Ammoniak. Das unaufgelöste Schwefeltantal behält aber sein äufseres

Digitized by Google

Ansehen. Auch durch langes Kochen glückt es nicht, eine kleine Menge von Schwefeltantal gänzlich in Fluorwasserstoffsäure aufzulösen. — Selbst durch eine Mengung von Fluorwasserstoffsäure und von Salpetersäure konnte nicht eine vollständige Auflösung bewirkt werden, obgleich die Säuren viel Tantalsäure aufgelöst enthielten. Wird das unaufgelöste Schwefelmetall ausgewaschen, so verbrennt es nach dem Trocknen beim Zutritt der Luft mit einem Schwefelflämmchen, die erhaltene Tantalsäure erhält aber auch durch langes Glühen eine nicht rein weifse Farbe.

Wird das Schwefeltantal mit Jod und etwas Wasser behandelt und damit erhitzt, so verändert es sich dadurch nicht. Nach dem Auswaschen mit Alkohol bleibt das Schwefeltantal ungelöst zurück. Die davon getrennte Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure. — Auch durchs Zusammenschmelzen des Schwefeltantals mit Jod kann kein Jodtantal erzeugt werden. Das Jod sublimirt vom Schwefeltantal, welches rein zurückbleibt, wenn es mit Alkohol ausgewaschen worden ist.

Wird das Schwefeltantal mit einer concentrirten Lösung vom höchsten Schwefelkalium (durchs Kochen einer Lösung von Kalihydrat mit Schwefel bereitet) gekocht, so wird es nicht davon aufgelöst. — Schmelzt man Schwefeltantal mit Kalihydrat, so bildet sich Schwefelkalium und tantalsaures Kali. Schmelzt man es mit einer Mengung von Schwefel und kohlensaurem Natron, so wird auch Schwefelnatrium und tantalsaures Natron gebildet; wenn das Schmelzen aber nicht bei starker Hitze geschehen ist, so bleibt viel von dem Schwefeltantal unzersetzt. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs das Schwefeltantal nicht die Rolle eines Sulphids zu spielen im Stande ist.

Digitized by Google

V. *Ueber die neueren Theorien von der Beschaffenheit der aus kreisrunden Oeffnungen hervortretenden Flüssigkeitsstrahlen; von J. Plateau.*

(Aus dem *Bullet. de l'acad. roy. de Belgique, T. XXIII*, vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

Als ich i. J. 1849 am Ende der zweiten Reihe meiner »*Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre etc.*« [1]), eine vollständige Theorie von der Beschaffenheit der aus kreisrunden Oeffnungen tretenden und jedem fremden Einfluſs entzogenen Flüssigkeitsstrahlen gab, glaubte ich, daſs diese Theorie, die mit absoluter Nothwendigkeit aus den Resultaten genauer Versuche hergeleitet worden und demzufolge die Erklärung aller Einzelheiten und aller Gesetze der Erscheinung liefert, ohne Weiteres angenommen werden würde. Allein ich irrte mich: Zu Anfange des vorigen Jahres sind zwei verschiedene Theorien aufgestellt, die eine von Hrn Dejean [2]), die andere von Hrn. Magnus [3]). Da ich indeſs weder in dem kurzen Abriſs, den Hr. Dejean von seiner bisher nicht veröffentlichten Arbeit gegeben hat, noch in der Abhandlung des Hrn. Magnus irgend eine Erwähnung meiner Theorie und folglich auch irgend einen Einwurf gegen sie fand, so war ich entschlossen zu warten und der Zeit es zu überlassen, sie geltend zu machen. Allein es ist noch eine neue Theorie hinzugekommen. In dem, diesen Januar, der Akademie abgestatteten Bericht [4]) über meine *dritte Reihe*, worin ich die Wirkungen von Schwingungsbewegungen auf die Strahlen erkläre, kommt Hr. Maus auf die Beschaffenheit der dieser Wirkung nicht unterworfenen Strahlen zurück. Er erklärt, meine Theorie nicht annehmen zu kön-

1) *Mém. de l'acad. de Belg. T. XXIII.*
2) *Compt. rend. T. XL, p.* 467.
3) Poggend. Annal, Bd. XCV, S. 1.
4) *Bullet. de l'acad. de Belg. T. XXIII, pt.* 1, *p.* 4.

Digitized by Google

nen, und giebt die Gründe dazu an; dann entwickelt er seine eigenen Ideen. Von nun an durfte ich nicht länger schweigen; ich habe mich demnach entschlossen, so kurz wie möglich eine Parallele zwischen den obigen drei Theorien und der meinigen aufzustellen.

In seiner schönen Arbeit über die Flüssigkeitsstrahlen, giebt Savart, nachdem er mittelst sinnreicher Versuche alle Particularitäten in der Beschaffenheit der aus kreisrunden Oeffnungen austretenden Strahlen entdeckt hat, bekanntlich unter der Form einer bloßen Vermuthung, einen Versuch zur Theorie dieser Erscheinungen [1]). Er sucht zu zeigen, daß schon das bloße Ausfließen für sich in der Flüssigkeit des Gefäßes, aus welchem der Strahl entweicht, und in der, welche zur Mündung austritt, eine gegen die Ebene dieser Mündung winkelrechte Schwingungsbewegung veranlassen kann, und daß diese Schwingungen oder *Pulsationen an der Mündung*, indem sie auf die austretende Flüssigkeit abwechselnd drückend und ziehend wirken, *ringförmige Anschwellungen* veranlassen müssen, deren Daseyn, fortschreitende Bewegung, Entwickelung und endliche Zerfallung in vereinzelte Massen er nachgewiesen hat.

Hr. Dejean nimmt die Pulsationen an, allein er erklärt sie anders als Savart; er sagt in seinem Abrisse nicht, welcher Ursache er die Trennung der Massen zuschreibt, welche den discontinuirlichen Theil des Strahls ausmachen.

Hr. Magnus, welcher in seiner, übrigens sehr interessanten Abhandlung vor allem die beim Zusammentreffen zweier Strahlen unter gewissen Winkeln auftretenden Erscheinungen und das sonderbare Ansehen der aus Oeffnungen von verschiedener Form hervorkommenden Strahlen behandelt, verbreitet sich wenig über die Beschaffenheit der aus kreisrunden Oeffnungen fließenden Strahlen; er nimmt keine Pulsationen zu Hülfe und für den Fall, wo der Strahl ohne allen fremden Einfluß von oben nach unten fließt, schreibt er das Zerfallen der Massen dem aus

1) *Ann. de chim. et de phys. T.* 1833, *V. LIII, p.* 367. (Diese Ann. Bd. XXXIII, S. 451 u. 520.

Digitized by Google

der beschleunigten Geschwindigkeit der Flüssigkeit entspringenden Zuge zu, welcher in einem hinreichenden Abstand von der Mündung stark genug werde, um die Cohäsion zwischen den Schichten des Strahls zu überwinden.

Endlich nimmt Hr. Magnus die Pulsationen an, wie Hr. Dejan, der sie seinerseits durch ihm eigenthümliche Betrachtungen erklärt, aber fühlend, dafs die Pulsationen allein die Bildung isolirter Massen nicht bedingen können, schreibt er die Discontinuität derselben Ursache zu wie Hr. Magnus.

Die eben erwähnten Theorien beruhen, wie man sieht, auf zwei Hypothesen, nämlich auf der von Pulsationen an der Mündung und auf der vom Zerreifsen der Flüssigkeit vermöge ihres beschleunigten Falls. Ich will nun zeigen, dafs beide Hypothesen unannehmbar sind.

Sey es mir zuvor erlaubt, meine tiefe Verehrung vor Savart's Abhandlung zu bezeugen. In meinen Untersuchungen über die Flüssigkeitsader habe ich mich beständig auf die schönen Versuche dieses berühmten Physikers gestützt, und, obgleich ich hier die Hypothese von den Pulsationen bekämpfe, erkenne ich doch in dieser Hypothese ein Zug des Genies; denn wenn diese Pulsationen auch nicht in einem, jedem fremden Einfluss entzogenen Strahl existiren, so verhält es sich doch anders, wenn der Flüssigkeit von aufsen her Schwingungen zugeführt werden; alsdann werden die Pulsationen eine Wirklichkeit, sie üben auf den Strahl die ihnen von Savart zugeschriebenen Druck- und Zugwirkungen aus, und durch Betrachtung dieser Wirkungen, ist es mir in meiner kürzlich veröffentlichten *dritten Reihe* geglückt, alle vom Einfluss der Schwingungsbewegungen abhängigen Phänomene zu erklären.

Gehen wir jetzt an die Prüfung der erwähnten beiden Hypothesen und beginnen mit der vom Zerreifsen. Die Idee eines derartigen, durch die Beschleunigung der Geschwindigkeit erzeugten Effects ist älter als die Arbeit des Hrn. Magnus. In einer 1849 der Berliner Akademie vorgelegten Abhandlung: *Ueber die Scheiben, welche sich beim*

Digitized by Google

Zusammenstofsen zweier Wasserstrahlen bilden und über die Auflösung einzelner Wasserstrahlen in Tropfen[1]) spricht Hr. Hagen, der viele Versuche über die aus kreisrunden Oeffnungen tretender Wasserstrahlen gemacht hat, von der erwähnten Idee, allein um sie zu widerlegen. Nach einigen apriorischen Betrachtungen über die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseyns einer anderen Ursache, drückt er sich so aus:

»Diese Annahme wird Gewifsheit, wenn man bemerkt, dafs derselbe Strahl, mag er vertical aufwärts oder abwärts gerichtet seyn, sehr nahe in derselben Entfernung von der Ausflufs-Oeffnung sich in Tropfen auflöst. In dem ersten Falle kann aber seine ursprüngliche Geschwindigkeit durch den Einflufs der Schwere schon gröfstentheils vernichtet, im anderen dagegen beinahe verdoppelt seyn, und dennoch ist die Erscheinung nicht wesentlich verschieden. Noch auffallender giebt sich dieses im horizontalen Strahle zu erkennen, wobei die Wirkung der Schwere fast ganz aufhört. Die Geschwindigkeit ändert sich in demselben nur nach Maafsgabe der nach und nach eintretenden Senkung. Bei starken Druckhöhen und kleinen Durchflufs-Oeffnungen ist diese Senkung für den zu untersuchenden Theil des Strahles nur unbedeutend, also die Aenderung der Geschwindigkeit und des Querschnitts unmerklich; man sollte daher auf eine ganz gleichmäfsige Beschaffenheit des Strahles schliefsen, aber dennoch löst sich derselbe an einer bestimmten Stelle in Tropfen auf.«

Fügen wir diesen Thatsachen eine andere, aus Savart's Versuchen hergeleitete hinzu. Wenn ein Strahl zwischen gewissen Neigungsgränzen schief in die Höhe geht, breitet sich der discontinuirliche Theil in der Verticalebene zu einer Art Garbe aus: wirft man nun den Blick auf die von Savart gegebene Abbildung eines solchen Strahls, so sieht man, dafs die Garbe sehr nahe am Scheitel der Krümmung des Strahls entsteht, folglich an einem Punkt wo die von der Mündung an verzögerte Geschwindigkeit

1) Poggend. Ann. Bd. LXXVIII, S. 451.

Digitized by Google

noch nicht anfangen konnte, merklich beschleunigt zu werden.

Also stellt sich erstens bei horizontalen, unter hinlänglichen Drucken und aus engen Oeffnungen austretenden Strahlen die Discontinuität an einem Punkte ein, wo die Geschwindigkeit kaum zugenommen hat, wo folglich das Ziehen zwischen zwei aneinander stofsenden Schichten in keiner Weise beträchtlich seyn kann; bei Strahlen zweitens, die unter gehörigem Druck und aus gehöriger Oeffnung schief empor getrieben werden, beginnt die Discontinuität in einem Punkt, wo der Anwuchs der Geschwindigkeit noch geringer ist, und endlich bei lothrecht in die Höhe gehenden Strahlen entsteht die Discontinuität ungeachtet des Verzuges der Geschwindigkeit, eines Verzuges, der statt zwei benachbarte Schichten zu trennen, sie im Gegentheil offenbar zusammendrängen müfste.

Obwohl diese Gründe als peremptorisch betrachtet werden müssen, könnte doch Hr. Magnus versucht seyn, ihnen zu widersprechen. In der That sagt weder Hr. Savart, noch Hr. Hagen, dafs die erwähnten Strahlen dem Einflusse der kleinen Schwingungen entzogen wurden, die von äufseren Geräuschen und vom Stofs des discontinuirlichen Theils gegen die Flüssigkeit, in die er fällt, entspringen. Nach den Ideen des Hrn. Magnus sind aber die in einem Strahle fortgepflanzten Erzitterungen eine kräftige Ursache des Zerreifsens, weil, sagt er, vermöge dieser Erzitterungen, eine Flüssigkeitsschicht zurückgezogen und dagegen die dicht davor befindliche nach vorne gestofsen wird. Allein dann müfste bei aufsteigenden Strahlen das Zerreifsen am zusammengezogenen Querschnitt d. h. dicht an der Mündung geschehen, weil hier der Strahl die geringste Dicke hat und weil in diesem Punkt die Fortbewegung noch keine merkliche Verzögerung erlitten hat; weiter hin würden die wachsende Dicke des Strahls und die allmähliche Abnahme der Geschwindigkeit, — aus welcher Abnahme, wie schon bemerkt, eine Tendenz zum Zusammen-

Digitized by Google

drängen der Schichten erfolgen würde, — die zerreifsende Wirkung der Erzitterungen immer schwieriger machen.

Ich habe übrigens den Garben-Versuch wiederholt, dabei anfangs den kleinen schwingenden Einflüssen alle Freiheit lassend, und dann mit den von Savart angezeigten Vorsichtsmafsregeln zur Unterdrückung derselben. Im ersten Fall war das Resultat beinahe entsprechend der erwähnten Abbildung, die sich ohne Zweifel auf ähnliche Umstände von Druckhöhe und Mündung wie die bei meinem Versuche bezieht; im zweiten Fall wich es nicht bedeutend davon ab, wie man sogleich sehen wird.

Der Strahl sprang aus einer Mündung von 3 Millim. Durchmesser unter einem Winkel von 35° mit der Horizontalen. Die Amplitude des Strahls, d. h. der horizontale Abstand des äufsersten Fadens der Garbe von der Mündung, veränderte sich, in Folge der Verringerung der Druckhöhe, von $1^m,45$ auf $1^m,27$, und die verticale Höhe des Gipfels des Strahls über der durch die Mündung gezogenen Horizontallinie von $0^m,34$ auf $0^m,32$. Bei der zweiten Beobachtung ruhte das Gefäfs, woraus der Strahl entwich, mittelst eines mehrmals zusammengelegten und eine Dicke von 8 Centm. bildenden Teppichs auf einen massiven Tisch, unter dessen Füfse Kissen gelegt waren. Das Gefäfs, in welches die Garbe sich ergofs, ruhte auf einem Haufen Heu, und die Garbe bespritzte ein dickes zweckmäfsig geneigtes Brett. Aufserdem hatte ich die Mündung nach unten mit einem analogen System wie das von Hrn. Magnus beschriebene versehen, um gewisse Rotationsbewegungen der Flüssigkeiten zu verhüten; auch war der klare Theil des Strahls ganz oder sehr nahe regelmäfsig. Ungeachtet aller dieser Vorsichtsmafsregeln war der Effect der kleinen, von äufseren Geräuschen entstehenden Vibrationen nicht vollständig vernichtet, denn der continuirliche und der klare Theil des Strahls erlitten, durch Intermittenzen, Verkürzungen, und man brauchte in der Nähe des Strahls nur zu sprechen, um diese Verkürzung stärker zu machen. Allein es ist klar, dafs das, was noch von Vibrationsbewegungen

Digitized by Google

übrig blieb, sehr gering seyn mufste. Dennoch zeigte sich die Garbe eben so gut wie unter dem freien Einflufs dieser Bewegungen, und ihr Entstehungspunkt überschritt den Gipfel des Strahls niemals um mehr als 12 Centimeter.

Wenn andrerseits in einem von oben nach unten fliefsenden und jedem fremden Einflufs entzogenen Strahl das von der Beschleunigung der Geschwindigkeit veranlafste Ziehen die Ursache der Zerfällung wäre, so müfste die Länge des continuirlichen Theils unabhängig seyn vom Durchmesser der Mündung. In der That würden, unter gleichem Druck, das totale Ziehen zwischen zwei dicht auf einander folgenden Molecularschichten und der totale Widerstand, welcher aus der diese Schichten vereinigenden Cohäsion entspringt, offenbar beide proportional seyn der Anzahl von Moleculen, welche dieselben Schichten zusammensetzen. Wenn also, für eine bestimmte Mündung und für einen bestimmten Abstand von dieser, die Wirkung des Ziehens der der Cohäsion gleich käme, so dafs die Adhärenz zwischen zwei Schichten zerstört würde, so müfste es, bei gleichem Abstand, für einen unter gleichem Druck austretenden Strahl gleich seyn, ob die Mündung grofs oder klein wäre; denn bei diesem Abstand würde der Anwuchs der Geschwindigkeit derselbe seyn wie bei dem ersten Strahl, und die totalen Wirkungen des Ziehens und der Cohäsion würden beide in gleichem Verhältnifs vergröfsert oder verringert werden. Allein die Erfahrung lehrt, dafs im Gegentheil, unter gleichem Druck, die Länge des continuirlichen Theils fast proportional ist dem Durchmesser der Mündung.

Endlich ist leicht *a priori* einzusehen, dafs das von der Beschleunigung der Geschwindigkeit entstehende Ziehen in Wirklichkeit keine Tendenz zur Zerfällung bewirkt; denn, wenn dieses Ziehen die Molecüle der Flüssigkeit von einander entfernte, würde die Dichtigkeit im zusammenhängenden Theil von oben nach unten abnehmen; allein, wie wenig man auch über die relative Beweglichkeit der Molecüle der Flüssigkeit nachdenkt, man wird bald über-

Digitized by Google

zeugt, dafs diese Abnahme der Dichtigkeit unmöglich ist. Denn sobald zwei Molecüle sich von einander zu entfernen streben, schiebt sich ein anderes Molecül zwischen dieselben, und daraus folgt, dafs das Ziehen nichts anders thun kann, als den Strahl unter Verdünnung zu verlängern; und da die Beschleunigung gleichmäfsig in der ganzen Ausdehnung des Strahls existirt, so ist klar, dafs sie alleinig strebt, den Durchmesser des Strahls, von der Mündung ab, vollkommen continuirlich und regelmäfsig zu verringern, ohne in irgend einem Abstand von der Mündung eine Tendenz zur Abtrennung zu veranlassen.

Ueberlegung und Erfahrung kommen also darin überein, die Unzulässigkeit der Hypothese des Abreifsens darzuthun. Gehen wir nun zu der von den Pulsationen über.

Bemerken wir zunächst, dafs diese letztere, wie es scheint, an sich wohl schwierig zu rechtfertigen ist, da Hr. Dejan sich nicht mit der Erklärung von Savart begnügt hat, und Hr. Maus eine noch andere aufgesucht hat. Und in der That beim Ausfliefsen eines vor fremden Einflüssen vollständig geschützten Strahles, einem Phänomene, wo alles für die Continuität disponirt zu seyn scheint, würde die einzige natürliche Betrachtungsweise der abwechselnden Verringerungen und Verstärkungen in der Ausflufsgeschwindigkeit der Flüssigkeit, oder der Pulsationen an der Mündung, in der Annahme bestehen, dafs die Reibung der Flüssigkeit an dem Rande der Mündung diesen Rand in Schwingungen versetze und dafs diese Schwingungen sich der Flüssigkeit mittheilen. Allein Savart, dem sich diese Idee sogleich darbot, hat sich versichert, dafs wenn man den Umfang der Mündung mit einem soliden und widerstehenden Körper berührt, was die Schwingungen desselben hemmen oder wenigstens schwächen müfste, man keine Veränderung im Zustand des Strahls erblickt. Es sind also keineswegs Schwingungen des Randes der Mündung, welche die Pulsationen der Flüssigkeit verursachen können; allein welcher Ursache man auch diese Pulsationen zuschreiben wolle, sie würden immer, wenn sie existirten, eine Vibra-

Digitized by Google

tionsbewegung der Flüssigkeit herbeiführen, und diese Bewegung würde sich nothwendig dem Rande der Mündung mittheilen; und dann, wenn man, wie Savart es that, die Vibrationen dieses Randes hindert, würde man auch die Pulsationen der Flüssigkeit hindern, und der Zustand des Strahls würde es empfinden; wie geschieht es also, dafs dieser Zustand keine merkbare Veränderung erleidet.

Gehen wir weiter. Savart, der mittelst eines von ihm beschriebenen Verfahrens die Anschwellungen des continuirlichen Theils der Ader beobachtete, hat ihr Daseyn nur von einem kleinen Abstand von der Mündung an nachweisen können, und Hr. Hagen, der für diese Art von Beobachtungen ein besonderes Verfahren erdacht hat, bestätigt dasselbe in der zuvor erwähnten Abhandlung. Daraus folgt, dafs wenn diese Anschwellungen, welche von der Translationsbewegung der Flüssigkeit mit fortgeführt werden, von der Mündung selbst ausgehen, sie daselbst äufserst unbedeutend seyn müssen. Allein nach Savart sind sie desto hervorstechender je weiter von der Mündung ab man sie beobachtet, bis man sich dem Ende des continuirlichen Theils nähert, wo sie eine sehr grofse Entwickelung nehmen, und endlich, an diesem Ende selbst, trennen sie sich eine nach der anderen zu isolirten Massen ab. Savart spricht nicht ausdrücklich von den mit diesen Anschwellungen abwechselnden Einschnürungen, allein es ist klar, dafs die Anschwellungen sich nicht anders bilden und vergröfsern können als auf Kosten der dazwischen liegenden Portionen, so dafs diese sich aushöhlen und verdünnen müssen, und zwar um so mehr als die Anschwellungen mehr hervortreten. Gesetzt nun für einen Augenblick, dafs die Anschwellungen und die Einschnürungen von Pulsationen an der Mündung herrühren, und dafs, wie Savart meint, diese Vibrationsbewegung sich dem ganzen continuirlichen Theile des Strahls mittheile. In dieser Hypothese würde jede beim Austritt aus der Mündung durch eine comprimirende Pulsation angeschwellte Portion der Flüssigkeit bald, während sie sich fortbewegt, durch die entgegengesetzt von ihr aus-

Digitized by Google

geführten Vibrationen in eine Einschnürung verwandelt werden, um von Neuem in eine Anschwellung überzugehen, wiederum eine Einschnürung zu werden, und sofort; jede ursprünglich durch eine ausziehende Pulsation eingeschnürte Portion würde zur selben Zeit umgekehrte Veränderungen erleiden. Allein nach dem Vorhergesagten würden diese successiven Veränderungen jeder Flüssigkeitsportion oder diese Vibrationen, welche sie während ihrer Fortbewegung erleiden, von der Mündung an bis zum Ende des continuirlichen Theils an Amplitude zunehmen, und zwar in aufserordentlichem Maafse, weil nahe bei der Mündung die Anschwellungen und die Einschnürungen so geringfügig sind, dafs die feinsten Verfahrungsarten sie nicht nachweisen können. Nun aber ist es unmöglich, diesen Amplituden-Anwuchs der Vibrationen in dem Strahle zu erklären; dieser Anwuchs würde eine Wirkung ohne Ursache seyn.

Schliefsen wir aus dieser Prüfung, dafs die Hypothese von Pulsationen, die an der Mündung durch das Ausfliefsen selbst erzeugt und durch eine Vibrationsbewegung in dem Strahle fortgepflanzt werden, eben so gut verworfen werden mufs wie die vom Zerreifsen, erzeugt durch die Beschleunigung der Translationsgeschwindigkeit der Flüssigkeit.

Um nichts zu übergehen, mufs ich sagen, dafs Hr. Magnus das Daseyn von Anschwellungen in einem, jedem fremden Einflufs entzogenen Strahl leugnet. Allein Hr. Magnus begründet dieses Leugnen nur durch den Anblick der klaren Portion eines solchen Strahls, die sich vollkommen glatt erweifst. »Man würde sie — sagt er — für einen Umdrehungskörper vom klarsten Glase halten, denn man erblickt darin nicht die geringste Bewegung. Savart, wo er von dem klaren Theil derjenigen Strahlen spricht, die frei den kleinen, von äufseren Geräuschen und von dem Fall der Flüssigkeit in das Auffange-Gefäfs herrührenden Vibrationsbewegungen ausgesetzt sind, drückt sich so aus: »Kein Theil dieser Portion des Strahls . . . läfst eine Spur von Anschwellung wahrnehmen«. Und in dem

Digitized by Google

Rückblick am Schlusse seiner Abhandlung: »Dieser erste Theil des Strahls ist ruhig und durchsichtig und ähnelt einem Glasstabe«. Und dennoch ist es dieser selbe Theil der erwähnten Strahlen, in welchem er mittelst seines sinnreichen Verfahrens das Daseyn von Anschwellungen nachgewiesen hat, von desto hervortretenderen als man sie in grofsem Abstande von der Mündung beobachtet. Man kann sich also nicht auf das ruhige und glatte Ansehen des klaren Theils eines Strahls berufen, um zu behaupten, dafs es daselbst keine Anschwellungen gebe; dieses Ansehen ist eine Täuschung, herrührend von der Geringfügigkeit der Anschwellungen in diesem Theil des Strahls und von der Schnelligkeit ihrer Fortbewegung. Wenn Hr. Magnus das Verfahren von Savart, oder das von Matteucci [1]) oder eins der von Hrn. Billet-Sélis [2]) angewandt hätte, so würde er ohne Zweifel das Daseyn der Anschwellungen erkannt haben, ungeachtet der Strahl jeder Vibrationswirkung entzogen war; denn weil das Abreifsen unmöglich ist, mufs die Trennung der Massen herbeigeführt werden durch Bildung von Einschnürungen, die desto mehr Tiefe erlangen als sie sich mehr dem Ende des continuirlichen Theiles nähern, und diese Einschnürungen erfordern Anschwellungen, deren Vorsprünge dieselben Vergröfserungsstufen durchlaufen.

Stellen wir nun den mit diesen Hypothesen verknüpften Schwierigkeiten die Principien meiner Theorie gegenüber.

Alle Physiker kennen gegenwärtig das Verfahren, durch welches ich die Wirkung der Schwere auf eine beträchtliche Masse Flüssigkeit aufhebe und dabei dieser Masse Freiheit lasse, den Molecularwirkungen zu gehorchen. Mittelst dieses Verfahrens und eines ganz anderen habe ich flüssige Cylinder dargestellt und die Eigenschaften derselben studirt. Ich habe dadurch folgende Thatsachen festgestellt (Siehe meine *Zweite Reihe* §§. 37 bis 68).

1) *Compt. rend.* 1856 *T. XXII, p.* 260.

2) *Ann. de chim. et de phys.* 1851 *T. XXXI, p.* 326. (Annalen LXXXIII. 597.)

Digitized by Google

1. Ein flüssiger Cylinder stellt eine stabile Gleichgewichtsfigur dar, so lange das Verhältnifs zwischen seiner Länge und seinem Durchmesser eine gewisse, zwischen 3 und 3,6 liegende Gränze nicht erreicht. Ich füge hinzu, dafs eine apriorische Methode, von der ich bisher nur das Resultat veröffentlicht habe [1]), mir für den genauen Werth die Zahl π, d. h. das Verhältnifs des Kreisumfangs zum Durchmesser, gegeben hat.

2. Ueber diese Gränze hinaus constituirt der Cylinder eine instabile Gleichgewichtsfigur, so dafs man ihn nicht im permanenten Zustand erhalten kann, wenigstens nicht ohne gewisse Stützen.

3. Ein flüssiger Cylinder, dessen Länge gegen den Durchmesser sehr grofs ist, verwandelt sich durch freiwilliges Zerfallen des Gleichgewichts in eine Reihe einzelner gleichgrofser aequidistanter Kugeln, deren Mittelpunkte auf der früher die Axe des Cylinders bildenden Geraden liegen, und in deren Zwischenräumen, auf derselben Geraden, Kügelchen von verschiedenem Durchmesser befindlich sind.

4. Diese Umwandlung beginnt mit der Bildung regelmäfsig vertheilter Einschnürungen, die mit Anschwellungen abwechseln; diese treten immer mehr und mehr hervor; die Vertiefungen der ersten und die Vorsprünge der letzteren nehmen immer zu. Wenn die Einschnürungen in ihren Mitten ziemlich dünn geworden sind, reifsen sie aber nicht plötzlich durch; vielmehr zieht sich die Flüssigkeit an jeder Seite der Mitten nach den Anschwellungen hin, diese, auf kurze Zeit, noch durch einen beinahe cylindrischen Faden vereinigt lassend; endlich wandeln sich diese Fäden selbst nach Art der Cylinder um, und durch Abreifsen der dünneren, die durch das Ausziehen entstanden sind, scheiden sich kleine Massen aus, welche die obigen Kügelchen bilden, während die grofsen Massen, die aus den Anschwellungen des ursprünglichen Cylinders hervorgehen

1) Poggendorff's Annalen 1850, Bd. LXXX, S. 566.

Digitized by Google

und dann ebenfalls isolirt sind, ihrerseits eine Kugelgestalt annehmen.

5. Diese freiwillige Veränderung und diese Umwandlung, die als Endresultat isolirte Kugeln mit dazwischen gereihten Kügelchen giebt, sind keineswegs den Cylindern eigenthümlich; sie kommen auch bei jeder flüssigen Figur vor, deren eine Dimension beträchtlich ist gegen die beiden andern.

Endlich habe ich noch andere Eigenschaften aufgefunden, die in meiner *zweiten Reihe* auseinander gesetzt sind, deren Erwähnung aber hier nicht nöthig ist.

Für Personen, die meine Versuche nicht wiederholt haben, will ich, zur Stütze obiger Thatsachen, ein Phänomen anführen, das alle Physiker beobachtet haben. Wenn man durch einen dünnen, horizontal ausgespannten Eisendraht eine elektrische Entladung leitet, die ihn zu schmelzen, aber nicht zu verflüchtigen vermag, so sieht man den Draht erst weifsglühend werden und zugleich, in Folge seiner Längenausdehnung, sich biegen; darauf sieht man ihn sich in eine grofse Zahl getrennter Kügelchen auflösen, die niederfallen und sich beim Erkalten als von runder Form erkennen lassen. Dieser Draht constituirt nun, im Moment seiner Schmelzung, durch die Elektricität eine flüssige Figur, die den oben unter No. 5 aufgestellten Bedingungen genügt.

Ich will hinzufügen, dafs Hr. Beer in einer 1855 veröffentlichten Abhandlung [1]) die mathematische Analyse auf die in meiner ersten Reihe beschriebenen Thatsachen anwendet und dabei beiläufig die Frage von der Stabilität flüssiger Cylinder behandelt. Von blofsen Datis in Betreff der Molecularconstitution der Flüssigkeiten ausgehend, gelangt er *a priori* und alleinig durch den Calcul zu dem Resultat, welches ich selbst schon, aber auf einem ganz anderen Wege, erhalten hatte, d. h. er findet für den genauen Werth der Gränze dieser Stabilität die Zahl π.

1) Pogg. Ann. Bd. XCVI. S. 1 und 210.

Digitized by Google

Dieser Calcül, welcher den meinigen vollständig bestätigt, sanctionirt also eins der Hauptresultate meiner Beobachtungen; es zeigt die absolute Nothwendigkeit desselben und giebt das genaue Maafs des Phänomens.

Ein flüssiger Strahl nun, der in irgend einer Richtung fortschiefst, befindet sich unter der Bedingung von No. 5, d. h. er constituirt eine flüssige Figur, deren Länge gegen die Querdimensionen beträchtlich ist; er mufs, aus platter Nothwendigkeit, sich selbst ändern, sich allmählich und continuirlich in eine Reihe isolirter Kugeln mit dazwischen liegenden Kügelchen verwandeln, und dieser Vorgang mufs durch Bildung von Anschwellungen und Einschnürungen geschehen, die immer stärker werden, bis die besagten Fäden entstehen und abreifsen. Da aber die Flüssigkeit des Strahls in einer Fortbewegung begriffen ist, welche die Anschwellungen und Einschnürungen wegführt, so ist es auf dieser Bahn, wo jede von ihnen alle die progressiven Modificationen vollführt, so dafs jede im Anfangszustand von der Nähe der Mündung ausgehende Anschwellung erst in einem mehr oder weniger grofsen Abstand von dieser Mündung den Zustand der isolirten Masse erreicht. Da überdiefs die Flüssigkeit des Strahls sich unaufhörlich erneut, so mufs auch die Umwandlung sich unausgesetzt erneuen. Daher denn der continuirliche und der discontinuirliche Theil des Strahls. Daher ferner die Entstehung von anfangs kaum merklichen Anschwellungen und Einschnürungen nahe bei der Mündung, das Fortgehen derselben mit der Flüssigkeit unter stetigem Anwachsen, bis dafs diese Anschwellungen, indem sie eine nach der anderen das Ende des continuirlichen Theils erreichen, sich successive ablösen und ihren Lauf als isolirte Massen fortsetzen, welche Kugelgestalt annehmen oder anzunehmen suchen; daher auch noch die zwischen diese Massen eingeschalteten Kügelchen; daher endlich — da die Furcht vor zu grofser Länge dieser Note mich abhält alle Thatsachen aufzuzählen — die von Savart entdeckten Gesetze, welche die Länge des continuirlichen Theils, so wie den vom Stofs

Digitized by Google

des Strahls erzeugten Ton, verknüpfen mit der Druckhöhe und dem Durchmesser der Mündung.

Man sieht, in dem, was meine Theorie Fundamentales hat, sind keine Hypothesen, sondern Thatsachen und die unvermeidlichen Folgerungen aus denselben, Folgerungen von solcher Schärfe, dafs, wenn uns die bewundernswürdige Arbeit Savart's nicht schon die wahre Constitution der aus kreisrunden Oeffnungen hervortretenden Flüssigkeitsstrahlen entschleiert hätte, meine Versuche sie mit ihren Einzelheiten und ihren Gesetzen würden voraussehen lassen. Meine Theorie geht sogar weiter, denn sie zeigt, dafs die von Savart aufgefundenen Gesetze nur Gränzen sind, denen man sich desto mehr nähert, je stärker die Druckhöhen und je kleiner die Oeffnungen sind. Die Tafeln der Beobachtungen des berühmten französischen Physikers bestätigen vollkommen diese Deduction.

Es bleibt mir noch, die Verknüpfung meiner Theorie mit den aus dem Einflufs der Töne hervorgehenden Phänomenen nachzuweisen; das habe ich, wie schon gesagt, in meiner *dritten Reihe* gethan. Wenn dem Gefäfse und der Flüssigkeit darin wirklich Schwingungen mitgetheilt werden, so ist der Satz von Pulsationen an der Mündung keine rohe und unwahrscheinliche Hypothese mehr, wird vielmehr fast Gewifsheit. Nun habe ich gezeigt, dafs wenn der Ton, welcher auf einen Strahl einwirkt, genau im Einklang ist mit dem, der aus dem Stofs des discontinuirlichen Theils gegen eine ausgespannte Membran hervorgeht, die Bildung von Anschwellungen und Einschnürungen durch Schwingungen an der Mündung vollkommen coïncidirt mit der von Anschwellungen und Einschnürungen durch Molecularkräfte, so dafs also zwischen beiden Wirkungsweisen eine absolute Uebereinstimmung herrscht. Aus diesem einfachen Princip habe ich die Erklärung aller von Savart beobachteten Erscheinungen abgeleitet.

Wenn ich in der Gesammtheit dieser theoretischen Untersuchungen einige Hypothesen zu Hülfe nahm, so sind sie doch rein accessorisch, und sie dienen nur dazu, gewisse

Digitized by Google

Thatsachen zu erklären, die zu verwickelt sind, um die Action jedes der zu ihrer Entstehung beitragenden Elemente genau festsetzen zu können.

Gehen wir endlich zu den Gründen über, auf welche Hr. Maus sich stützt, um seinen Widerspruch zu rechtfertigen. Er spricht sie in folgendem Satze aus:

»Es fällt mir schwer, mit Hrn. Plateau anzunehmen, dafs, bei einer hauptsächlich durch die Schwere hervorgebrachten Erscheinung, diese Kraft vollständig ausgeschlossen sey, um die Gestaltung der bewegten Massen alleinig der viel schwächeren Molecularkraft zuzuschreiben.«

»Mein Bedenken wuchs, als ich bemerkte, dafs Hr. Plateau, um die Ausschliefsung der Schwere zu rechtfertigen, diese Kraft nur von der Ausflufsöffnung an auf den flüssigen Strahl wirken läfst, ohne deren Wirkung auf die im Gefäfs enthaltene Flüssigkeit in Betracht zu ziehen, eine Wirkung, welche durch die Art, wie sie die Molecule der Flüssigkeit gegen die Mündung zieht, auf die Gestalt des zum Gefäfs austretenden Strahls einen Effect ausübt, welchen die unter dem Namen *Contraction* oder *Inversion* des Strahls bekannten Erscheinungen nicht zu bezweifeln erlauben.«

»Die schönen Versuche über die flüssigen Strahlen, welche Hr. Prof. Richelmi in jedem Jahr in der hydraulischen Anstalt von La Parella, bei Turin, anstellt, und welche mich eine Art von Gegensatz zwischen den verschiedenen Gestalten der zum Versuch angewandten Oeffnungen und den daraus in geringem Abstand davon entstehenden Profilen des Strahls kennen lehrten, hatten mich nicht vorbereitet, von der inneren Wirkung auf die Gestalt des Strahles abzustehen.«

Es ist unmöglich, hierin wahre Einwürfe zu erblicken. Ohne Zweifel ist es die Schwere, welche die Flüssigkeit forttreibt und somit den Strahl bildet; allein, sobald einmal die Flüssigkeit zur Mündung ausgetreten und mit ihrer Translationsbewegung begabt ist, können offenbar die Molecularkräfte, die inneren Kräfte des Systems, ihre Wir-

Digitized by Google

kung ganz ungehindert ausüben, sie mögen nun stärker seyn als die Schwere oder nicht, ganz so, wie die Feder einer Uhr die Zeiger zu drehen fortfährt, während man die Uhr von einem Ort zum andern bringt. Hr. Maus selbst nimmt dieses an, indem er, wo er von der Beschleunigung der Geschwindigkeit als Ursache des Abreifsens spricht, äufsert: »Und wenn diese Wirkung so lange gedauert hat, dafs sie die flüssige Masse zertheilt, kommt die Molecularkraft dazwischen, um den isolirten Massen die Kugelgestalt zu geben, welche die Tropfen annehmen.«

Die Contraction des Strahls spielt eine wichtige Rolle in der Theorie des Hrn. Maus; allein in der meinigen folgt aus dem Contractionsphänomene einfach, dafs ich die Wirkung der Molecularkräfte nur von demjenigen Querschnitt des Strahls ab zu betrachten habe, wo diese Contraction aufhört, weil blofs von da ab der Strahl seine verlängerte Gestalt annimmt.

Was die Umkehrungen betrifft, die sich bei den Strahlen aus nicht kreisrunden Oeffnungen zeigen, so will ich bemerken, dafs sie nichts gemein haben mit den Anschwellungen und Einschnürungen, welche das Zerfallen zu isolirten Massen vorbereiten, weil diese von der Translationsbewegung der Flüssigkeit fortgeführt werden, während die Umkehrungen feste Stellen in dem klaren Theil des Strahles einnehmen. Und überdiefs kann Hr. Maus aus dem den Einfluſs der Gestalt der Mündungen betrachtenden Theil der Abhandlung des Hrn. Magnus ersehen, dafs der Verfasser gerade durch Zuhülfeziehung der Molecularkräfte dahin gelangt, die erwähnten Umkehrungen vollständig zu erklären.

Ich kann nicht schliefsen, ohne im Ganzen der Arbeit des Hrn. Magnus das verdiente Lob zu spenden. Die Stellen, welche ich angegriffen habe, bilden nur einen kleinen Theil derselben, und alles Uebrige scheint mir sowohl in theoretischer als in experimenteller Hinsicht sehr merkwürdig zu seyn.

Digitized by Google

VI. *Ueber die Festigkeit von Eisendrähten, die von galvanischen Strömen durchlaufen wurden; von Hrn. L. Dufour,*

Prof. d. Physik an d. Akad. zu Lausanne.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. *Bullet. de la Société vaudoise des Sciences naturelles.*)

Die Metalldrähte, durch welche man galvanische Ströme leitete, sind wenig anders als in Bezug auf ihre Temperatur und während des Durchgangs dieser Ströme untersucht worden. Es könnte indefs sehr wohl seyn, dafs Eigenschaften anderer Art verändert würden.

Wenn Drähte von geringem Durchmesser häufig als Leiter gedient haben, findet man oft mit Erstaunen, dafs sie beim Biegen leicht brechen, und es scheint, dafs zwischen ihrem Zustande vor und nach ihrer Anwendung als Leiter ein ähnlicher Unterschied bestehe wie zwischen ungehärteten und gehärteten Stahlstäben. Es hält schwer, diese Veränderung genau zu messen, aber es ist leicht eine Verschiedenheit zu bemerken. Meinerseits war ich oft überrascht von der Brüchigkeit der Kupferdrähte, die als Leiter gedient hatten und die, nach ziemlich langem Gebrauch, nicht ohne Abreifsen mehrmals aufgewickelt werden konnten [1]). Diefs veranlafste mich zu sehen, ob Drähte in ihrer Festigkeit in dem einen oder anderen Sinn merklich verändert würden, wenn man sie lange Zeit dem Einflusse eines Stromes aussetzte.

Die angewandten Drähte hatten durchschnittlich einen Durchmesser von $0^m,356$. Es war nothwendig, zuvor durch viele Versuche ihre normale Zähigkeit zu ermitteln. Folgendes waren die Resultate:

1) Schon Peltier machte vor etwa 10 Jahren eine ähnliche Beobachtung (*Compt. rend. T. XX, p.* 62. Diese Ann. Bd. 65, S. 646). P.

Digitized by Google

I.

Länge des Drahts.	Gewicht zum Abreifsen nöthig.	Länge des Drahts.	Gewicht zum Abreifsen nöthig.
0m,50	6,000 Kilogr.	0m,60	7,120 Kilogrm.
38	5,150	51	7,930
35	6,910	55	7,900
32	6,000	46	7,740
98	6,000	40	7,830
95	7,000	30	7,150
72	6,940	30	7,020
65	6,500		
62	7,120		

Die vorstehende Tafel bezieht sich auf Versuche, bei denen man den Draht an beiden Enden einklemmte, zwischen die Wände eines cylindrischen Lochs und die Aufsenseite eines Stifts von sehr verlängert konischer Form. Die untere Klemme trug eine Schale, in welche man die Gewichte legte; die obere Klemme wurde von einem durchlöcherten Bretté gehalten.

Apriori würde man zu glauben geneigt seyn, dafs ein und derselbe Draht eine weniger grofse mittlere Zähigkeit zeigen müfste, wenn man eine gröfsere Länge von ihm untersuchte. In der That geschieht das Reifsen an Punkten, die schwächer sind als die benachbarten; diefs mufs man gewissermafsen einem Mangel an Homogenität zuschreiben, wie grofs übrigens das zum Abreifsen nöthige Gewicht auch seyn mag. Bei einem und demselben Draht giebt es aber eine gröfsere Anzahl dieser *wahrscheinlich* schwächeren Punkte, je länger der Draht ist. Die Zahlen der Tafel I zeigen diese Folgerungen nicht. Es zeigt sich darin eine grofse Unregelmäfsigkeit und das Mittel der Abreifsungen bei gröfseren Längen übertrifft nicht das bei geringeren.

Drähte von verschiedenen Stellen der Rolle, welche zu den Versuchen I gedient hatte, wurden vier Tage und eine Stunde lang ununterbrochen einem Strome ausgesetzt; alsdann auf ihre Zähigkeit untersucht, lieferten sie folgende Resultate:

Digitized by Google

II.

Länge d. Drahts.	Gewicht z. Abreifsen.	Mittel.
$0^m,45$	$6^K,5 - 7^K,0$	$6^K,75$
35	5 ,5 — 6 ,0	5 ,75
32	5 ,0 — 5 ,5	5 ,25
30	6 ,0	6 ,00
35	6 ,0 — 6 ,33	6 ,165

Die Zahlen der zweiten Spalte zeigen die *sicheren* Gränzen, zwischen denen das Abreifsen stattfindet; ohne grofse Irrthümer kann man die Mittel zwischen diesen Gränzen als genaue Zahlen ansehen; so ist die dritte Spalte gebildet.

Andere Längen desselben Drahts wurden nun 19 Tage und 7 Stunden hindurch dem Strome ausgesetzt. Ihre Zähigkeit ist in Tafel III angegeben.

III.

Länge d. Drahts.	Gewicht z. Abreifsen.	Mittel.
$0^m,65$	$4^K,0 - 4^K,5$	$4^K,25$
30	4 ,0 — 4 ,5	4 ,25
18	5 ,5 — 6 ,0	5 ,75
34	6 ,5 — 7 ,0	6 ,75
40	5 ,0 — 5 ,5	5 ,25
65	5 ,0	5 ,0
40	6 ,0	6 ,0
32	5 ,0 — 5 ,5	5 ,25
21	5 ,0 — 5 ,5	5 25
10	5 ,0 — 5 ,5	5 ,25

Neben den Drähten der Tafel III waren andere auf vollkommen dieselbe Weise ausgespannt, die nicht vom Strome durchlaufen wurden, um zu sehen, welchen Einflufs die äufsere Luft und andere Umstände als der Durchgang des galvanischen Stroms haben möchten. Nach 19 Tagen untersucht, gaben sie folgende Werthe:

IV.

Länge d. Drahts.	Gewicht z. Abreifsen.	Mittel.
$0^m,80$	$6^K,00 - 6^K,50$	$6^K,25$
35	6 ,00 — 6 ,42	6 ,21
40	5 ,50	5 ,50

Digitized by Google

Länge d. Drahts.	Gewicht z. Abreifsen.	Mittel.
$0^m,35$	$6^K,83$	$6^K,83$
34	6 ,24	6 ,24
70	6 ,50 — 7 ,70	6 ,75
25	6 ,00 — 6 ,50	6 ,25

Die obigen Versuche wurden auch mit Eisendrähten von durchschnittlich $0^m,248$ Durchmesser angestellt. Alle Umstände: Intensität des Stroms, Dauer des Versuchs u. s. w. waren vollkommen dieselben. Die Resultate waren:

A. Natürlicher Draht.

Länge.	Gewicht z. Abreifsen.
$0^m,80$	$2^K,50$
82	2 ,59
50	2 ,50
43	2 ,42
81	2 ,74
66	2 ,56
46	2 ,50

B. Draht, 4 Tage und 1 Stunde vom Strom durchlaufen.

Länge.	Gewicht.
$0^m,40$	$2^K,62$
30	2 ,28
40	2 ,85

C. Draht, 19 Tage 7 Stunden vom Strom durchlaufen.

Länge.	Gewicht.
$0^m,42$	$2^K,83$
35	2 ,83
40	3
30	3
25	2 ,80

Die galvanischen Ströme waren die eines Bunsen'schen Elements und die gesammte Länge der Kette ging niemals über 4 Meter.

Nimmt man nun die Mittelwerthe, so findet man folgende Zahlen:

Digitized by Google

Natürlicher Kupferdraht, Taf. I, reifst bei einem Gewicht von 6K,9925
Natürlicher Kupferdraht, Taf. IV, unter gleichen Bedingungen wie der Leitdraht dem Strome 19 Tage 7 Stunden ausgesetzt, reifst bei . . . . . 6 ,290
Der Draht, Taf. II, 4 Tage dem Strom ausgesetzt, reifst bei . . . . . 5 ,983
Der Draht, Taf. III. 19 Tage 7 Stunden durchlaufen, reifst . . . . . 5 ,340
Natürlicher Eisendraht, Taf. *A* reifst bei . . 2 ,5143
Draht, Taf. *B*, 4 Tage 1 Stunde durchlaufen, reifst bei . . . . . 2 ,5833
Draht, Taf. *C*, 19 Tage 7 Stunden durchlaufen, reifst bei . . . . . 2 ,898

Die beiden ersten Angaben der Tafel III können als zu verschieden von den andern erscheinen, als dafs man sie nicht einer besonderen Ursache, verschieden von der allgemeinen, zuschreiben könnte. Wenn man sie ausschliefst, wird das Mittel 5,900, und die weiter unten aufgestellten Schlüsse werden nicht modificirt.

Die vorstehenden Versuche sind nicht zahlreich genug, als dafs die Resultate, erhalten durch Verfahrungsarten, denen ich keine grofse Genauigkeit beilegen möchte, ein physikalisches Gesetz abzuleiten erlaubten.

Ohne Zweifel könnte ein ungewöhnlicher Zufall mich in gewissen Fällen mit stärkeren oder schwächeren Strecken des *natürlichen* Drahts haben operiren lassen; ohne Zweifel müfste man, um mit Sicherheit einen Schlufs zu ziehen, diese Versuche oftmals wiederholen, die Methode variiren und die Zähigkeit *eines und desselben Drahtstückes* vor und nach dem Durchgang des Stromes untersuchen. Für den Augenblick lassen sich die Mittelwerthe also auslegen:

1. Ein versilberter Kupferdraht von 0m,356 Durchmesser hatte nach dem Durchgang eines galvanischen Stroms an Festigkeit verloren.

Digitized by Google

2. Die Abnahme der Festigkeit war nach einem Durchgang von 19 Tagen und 7 Stunden gröfser als nach einem Durchgang von 4 Tagen und 1 Stunde.

3. Ein Eisendraht von $0^m,248$ Durchmesser hatte nach dem Durchgang eines Stromes an Festigkeit gewonnen.

4. Die Zunahme der Festigkeit war nach 19 Tagen und 7 Stunden gröfser als nach 4 Tagen und 1 Stunde.

Die Verschiedenheit, die hier in der durch den Strom bewirkten Festigkeitsveränderung zwischen dem versilberten Kupferdraht und dem Eisendraht vorhanden zu seyn scheint, wird vielleicht weniger ungewöhnlich erscheinen, wenn man erwägt, dafs die Härtung in entgegengesetzter Weise auf Kupfer- und auf Stahl-Legirungen wirkt. Das Kupfer erweicht ein wenig durch die Härtung. Die zu den Versuchen angewandten Kupferdrähte könnten wohl zum Theil eine Legirung von Kupfer und Silber ausgemacht haben, denn ihre Dichtigkeit war 9,64, also etwas gröfser als die gewöhnlich für das Kupfer angegebene.

Endlich habe ich die Punkte, wo das Abreifsen geschah, mit dem Mikroskop untersucht; sie zeigten dasselbe Ansehen, der Draht mochte als Leiter gedient haben oder nicht.

Digitized by Google

VII. *Ueber das Vorkommen der Tantalsäure im Columbite von Bodenmais in Baiern; von F. Oesten.*

Vor kurzer Zeit hat Hermann im Columbit von Bodenmais einen bedeutenden Gehalt von Tantalsäure nachgewiesen, nicht weniger als 31,17 Proc.; während im Columbite von Nord-Amerika und im Samarskite keine Spur davon entdeckt werden konnte [1]).

Die Eigenschaften, welche er von der aus dem baierschen Columbite erhaltenen Tantalsäure angiebt, sind in der That solche, welche die Tantalsäure charakterisiren. Sie hatte nämlich das hohe specifische Gewicht derselben, gab vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz ein farbloses Glas, das auch in der innern Flamme geschmolzen farblos blieb; nach einem gröfseren Zusatz von Säure wurde die Perle trübe. — Mit Kohle gemengt und in Chlorgas erhitzt, bildete sich ein gelbes mehliges Chlorid, das Sublimat gab keine Spur von weifsem Chloride, sondern blofs gelbe Tropfen und gelbe prismatische Krystalle mit Hinterlassung von grauem Acichlorid. Beim Kochen des gelben Chlorids mit Chlorwasserstoffsäure schied sich viel Tantalsäure ab. Von der Chlorwasserstoffsäure wurde nur eine geringe Menge Tantalsäure gelöst. Diese saure Lösung der Tantalsäure wurde durch Zink nicht gefärbt. Mit Natronhydrat geschmolzen, in kochendem Wasser gelöst, und krystallisirt gab die Säure ein Salz in blättrigen Aggregaten, dessen Lösung mit Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür die bekannten Reactionen der Tantalsäure gab.

Nach diesen Versuchen schien es Hrn. Hermann keinem Zweifel zu unterliegen, dafs die aus dem Columbit von Bodenmais abgeschiedene Substanz ächte Tantalsäure sey.

Da ich mich in dem Laboratorium des Hrn. H. Rose

1) Journ. für prakt. Chemie Bd. 68, S. 65.

Digitized by Google

vielfach mit Analysen von Columbiten beschäftigt habe, jedoch nie eine Verschiedenheit der Säure aus den Columbiten von verschiedenen Fundorten bemerken konnte, so mufsten die Versuche des Hrn. Hermann von grofsem Interesse für mich seyn. Ich habe daher das von ihm angegebene Verfahren der Trennung der Tantalsäure von der Säure aus den Columbiten genau wiederholt, und vergleichende Versuche mit Columbiten von Bodenmais und von Nordamerika angestellt. Die Columbite von beiden Fundorten wurden mit gleichen Mengen von saurem schwefelsaurem Kali durchs Schmelzen zersetzt, die geschmolzenen Massen mit Wasser behandelt, die erhaltenen ausgewaschenen Säuren mit Schwefelammonium digerirt, zuerst mit Wasser ausgewaschen, das Schwefelammonium enthielt, und darauf mit Wasser, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden war. Die ausgewaschenen und getrockneten Säuren wurden mit der sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die ausgewaschenen Säuren bei 15° C. getrocknet. Von diesen Säuren (*A*-Sulphat von Hermann) wurden Quantitäten von 4 Grm. mit 8 Grm. trocknem Natronhydrat und 6 Loth kaltem Wasser in einem gut verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit hingestellt. Schon nach einigen Tagen hatte das Pulver in beiden Flaschen eine fein krystallinische Gestalt angenommen. Endlich wurde von beiden die Flüssigkeit klar abgegossen und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt. Er löste sich in beiden auf gleiche Weise vollkommen zu einer höchst schwach opalisirenden Flüssigkeit auf. Weder aus der Säure von dem Columbit aus Bodenmais noch bei der aus dem amerikanischen Columbite blieb eine Spur ungelöst zurück. Hermann hat auf diesem Wege aus der Säure des Columbits von Bodenmais einen Rückstand von 26 Proc. unlöslicher Tantalsäure erhalten, und nachdem er die Säure des gelösten Salzes durch Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak abgeschieden, und wieder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali in *A*-Sulphat

Digitized by Google

umgewandelt hatte, aus diesem abermals 5,17 Proc. Tantalsäure abgeschieden. — Da ich schon bei der ersten Behandlung der Säuren aus den Columbiten mit Natronhydrat keinen im Wasser unlöslichen Rückstand erhalten hatte, so hielt ich es für überflüssig, die aus der Lösung ausgeschiedenen Säuren einer zweiten Behandlung mit Natronhydrat zu unterwerfen.

Was mir bei der Hermann'schen Beschreibung der Eigenschaften der aus dem Columbit von Bodenmais abgeschiedenen Tantalsäure am meisten auffallend war, war das hohe spec. Gewicht, das er von dieser Säure angiebt, nämlich 7,14, welches freilich der wirklichen Tantalsäure aus den finnländischen Tantaliten zukommen kann. Ich habe das specifische Gewicht der mit Natronhydrat behandelten beiden Säuren aus den Columbiten von Bodenmais und von Amerika untersucht. Aus den Lösungen der Natronsalze wurden durchs Kochen mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure die Säuren gefällt, ausgewaschen, und mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen. Die geschmolzenen Massen wurden mit heifsem Wasser behandelt, die Säuren vollkommen ausgewaschen und nach dem Trocknen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht. Die Säure aus dem amerikanischen Columbit zeigte eine Dichtigkeit von 6,101; die hingegen aus dem Columbit von Bodenmais von nur 5,385. Es ist diefs das spec. Gewicht der Säuren der Columbite, das nach der Darstellungsart und den beim Glühen angewandten Hitzgraden verschieden ist, jedoch nie das der Tantalsäure erreicht. Aber durch Zufall hatte gerade die Säure aus dem baierschen Columbite, in welcher Tantalsäure nach Hermann enthalten seyn soll, die geringere Dichtigkeit.

Durch diese Versuche wird es wahrscheinlich, dafs bei der Bestimmung des Theils der Säure aus dem baierschen Columbite, welche Hermann für Tantalsäure gehalten hat, vielleicht ein Fehler vorgefallen seyn kann. Indem ich darüber nachdachte, auf welche Weise solche Fehler bei der Bestimmung der Dichtigkeit von manchen pulver-

Digitized by Google

förmigen Substanzen entstehen können, kam ich auf die Vermuthung, dafs bei dieser Bestimmung oft die Substanz, die zuerst unter Wasser gewogen wird, nicht von derselben Beschaffenheit sey, wie die, deren Gewicht man nach dem Abdampfen des Wassers und nachherigem Glühen durchs Wägen in der Luft erhält. Bekanntlich ist die beste Methode, die Dichtigkeit pulverförmiger Substanzen zu bestimmen die, dafs man eine vorher nicht genau bestimmte Menge derselben unter Wasser in einem konischen Platingefäfse wägt, darauf nach Absetzen des Pulvers die gröfsere Menge des Wassers durch Fliefspapier fortnimmt, und durch vorsichtiges Abdampfen und endliches Glühen den Rest desselben entfernt, worauf die trockne Substanz gewogen wird. Hat man nun aber die pulverförmige Substanz z. B. als Hydrat unter Wasser, und darauf die geglühte Substanz in ihrem trocknen Zustand in der Luft gewogen, so erhält man ein unrichtiges und ein höheres specifisches Gewicht, als der trocknen Substanz zukommt, da im Allgemeinen die Hydrate der Säuren eine geringere Dichtigkeit haben, als die Säuren im trocknen Zustande.

Ich habe einige Versuche angestellt, um das, was sich eigentlich von selbst versteht, empirisch zu beweisen. Es wurden die Lösungen der Natronsalze der beiden Säuren aus den Columbiten von Baiern und von Amerika, wie sie nach der von Hermann angegebenen Methode dargestellt worden, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, und längere Zeit gekocht. Die ausgewaschenen filtrirten Säuren wurden zur vollständigen Reinigung mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, die geschmolzenen Massen mit heifsem Wasser behandelt, und die Säuren vollständig ausgewaschen. Von diesen feuchten wasserhaltigen und schwefelsäurehaltigen Säuren wurden Quantitäten unter Wasser gewogen, darauf nach Entfernung des Wassers geglüht, in der Luft gewogen, und nun auf gewöhnliche Weise die Dichtigkeit berechnet. Das spec. Gewicht der Säure des Columbits von Bodenmais, nach dieser Weise bestimmt, war 7,814; das der

Digitized by Google

Säure des amerikanischen Columbits 9,950. — Es ist klar, dafs die berechnete Dichtigkeit höher ausfallen mufs, wenn die Säure vor dem Glühen nicht blofs Wasser, sondern auch Schwefelsäure enthält.

VIII. *Aktinograph, Instrument, welches die Zeitpunkte und die Dauer des Erscheinens und Verschwindens der Sonne anzeigt;* von Hrn. Pouillet.

(*Compt. rend. T. XXXXII, p.* 913)

Seit einiger Zeit beschäftige ich mich mit einer Arbeit, welche ihrem Ende entgegengeht und sehr bald von mir der Akademie vorgelegt werden wird; sie besteht aus einer Reihe von Untersuchungen über die Sonnenwärme oder vielmehr die Sonnenstrahlungen überhaupt und bildet die Fortsetzung meiner Abhandlung von 1838. Die meteorologischen Discussionen, welchen die Akademie vor einigen Monaten eine so lange und gütige Beachtung geschenkt hat, haben mich auf den Gegenstand zurückgeführt. Da die Jahreszeit fortwährend sehr ungünstig für derlei Versuche ist, so hat es mir nützlich geschienen, für jetzt aus diesen neuen Untersuchungen nur die Beschreibung eines Instruments mitzutheilen, welches sich durch den Gebrauch vervollkommnen, und, wie ich glaube, der Meteorologie nützlich seyn wird. Die zu lösende Aufgabe ist eine von denen, die in der angekündigten Arbeit discutirt sind; hier begnüge ich mich, sie anzudeuten und das Instrument zu beschreiben.

Meine früheren Versuche lehren kennen: die Wärmemenge, welche die Sonne dem Erdkörper in einer gegebenen Zeit zuführt, und die Wärmemenge, welche zum Erdboden gelangt, um ihn direct zu erwärmen und darin alle organischen Erscheinungen zu entwickeln.

Digitized by Google

Von diesen beiden Elementen ist das erstere beim gegenwärtigen Zustand des Sonnenkörpers constant; das zweite ist veränderlich, weil die von den Wolken absorbirte Wärme sich zum Theil in die Himmelsräume zerstreut, ohne direct zu den irdischen Erscheinungen beizutragen; und, es ist wenig wahrscheinlich, dafs jedes Jahr in Summa eine gleiche Wärmemenge durch die Wolken aufgefangen werde. Wenn die Gesammtheit sich verändert, so müssen um so mehr bedeutende Schwankungen in einer gegebenen Gegend vorkommen. Es ist z. B. nicht zu bezweifeln, dafs im gröfsten Theile von Europa die Cultur von einem Jahr zum andern in sehr ungleicher Wärme durch die Sonnenstrahlung begünstigt wird.

Nach den so eben erwähnten allgemeinen Aufgaben bietet sich also eine speciellere und nicht weniger interessante dar, nämlich die: wie viel heitere Tage es in jedem Klima und in jedem Jahre gebe, und wie sie vertheilt seyen.

Diese Aufgabe ist durch die bisherigen meteorologischen Beobachtungen keineswegs gelöst, selbst nicht durch die, welche den Zustand des Himmels am besten angeben; denn die Beobachter können den scheinbaren Zustand des Himmels nur zu den festgesetzten Stunden in ihre Tafeln eintragen, als: heiterer, bewölkter oder bedeckter Himmel, Wolken von verschiedener Form, Nebel, Regen, Schnee u. s. w. Ohne Zweifel ist es gut, die Zahl der heiteren und der regnigten Tage zu kennen, aber das ist eine unzulängliche Approximation. Die Wärmemenge oder, besser gesagt, die Menge der directen Sonnenstrahlung, welche bei bewölktem Himmel in Intermittenzen oder Sonnenblicken zu uns kommt, ist vielleicht in Summa nicht weniger beträchtlich oder nicht weniger wirksam als die, welche bei heiterem Himmel zu uns gelangt; es ist unumgänglich, sie in Rechnung zu ziehen.

Man mufs also ein Instrument haben, welches uns an jedem Tage, besonders in den Zeiten der activen Vegetation, lehrt, zu welchen Stunden die Sonne sich zeigt, wie lange sie scheint, zu welchen Stunden und wie lange sie

Digitized by Google

inter Wolken versteckt bleibt, ohne dafs ihre Strahlen iese zu durchdringen vermögen.

So gestellt ist das Problem, wie Jedermann begreift, icht unlöslich, vielmehr mittelst Photographie lösbar.

Als mechanisches Hülfsmittel könnte man ein Aequatoeal oder einen Heliostat gebrauchen; allein, statt eine für etzt überflüssige Genauigkeit aufzusuchen, gebe ich der infachsten und am leichtesten anzuschaffenden Einrichtung en Vorzug. Das Instrument, welches ich nach diesen Geanken habe anfertigen lassen, wirkt von selbst, ohne ir- end eine mechanische Kraft und selbst ohne irgend einen ptischen Apparat. Es ist ein blofser quadratischer Kasten, 0 Centm. in Seite auf 10 Centm. Höhe, von dünnem Holz, nwendig schwarz und auswendig weifs angestrichen. Zwei othrechte Stäbe (*guides*) im Boden dienen dazu, ein innees bewegliches Stück in Richtung der Axe so zu heben der zu senken, dafs es dem Boden und dem Deckel parallel leibt; dieses Stück hat 2 Centm. Dicke und wird an jeem Tage, nach der Declination der Sonne, in gehöriger löhe befestigt.

Dieser Kasten wird nach Art einer Sonnenuhr aufgetellt und zwar so, dafs zwei seiner Seiten im Meridian, nd die beiden andern in Richtung von Ost nach West steen; nur neigt man ihn so, dafs, je nach der geographischen reite des Orts, seine Axe der Erdaxe parallel sey. Daraus olgt, dafs das erwähnte bewegliche Stück sich dem Aequar parallel bewegt. In der Mitte der drei Seitenflächen, ie nach Süden, Osten und Westen stehen, hefindet sich ne quadratische Oeffnung von 3 Centm. Seite, verschlosn durch eine Metallplatte, die im Centro ein Loch von Millim. Durchmesser hat.

Man begreift hiernach, dafs zur Zeit der Nachtgleichen, e Sonnenstrahlen zwischen 6 und 9 Uhr Morgens durch as Loch der östlichen Platte eintreten, und einen runden leck auf der Seite des beweglichen Stücks bilden müssen, enn letzteres für diesen Tag inmitten der Höhe des Kaens und gegenüber den Mittelpunkten der genannten Lö-

Digitized by Google

cher richtig aufgestellt ist. Um dieses Bild aufzufangen, ist die entsprechende Seite des beweglichen Stücks ein Theil eines concaven Cylinders von 6 Centm. Radius, dessen Axe im Centro des Lochs der Metallplatte und parallel der Erdaxe liegt. Während dieser drei Stunden durchläuft demnach das Centrum des Bildes auf dem mittleren Durchschnitt der Cylinderfläche einen Winkel von 45°, dabei eine Länge von 47",1 oder etwas mehr als 1 Millim. auf 4 Minuten besitzend. Für die Sommertage mufs der Theil des Cylinders etwas gröfser seyn, und es ist gut ihm etwas mehr als 90° Entwickelung zu geben. Gegenüber den Löchern im Süden und Westen bildet das bewegliche Stück gleichfalls solche Cylinderflächen von gleicher Gröfse und gleichem Radius.

Sonach beginnt die Südseite mit dem Aufzeichnen ein wenig vor 9 Uhr und folglich ehe die Ostseite damit aufgehört hat, und ebenso beginnt die Westseite etwas vor 3 Uhr, d. h. ehe die Südseite aufgehört hat, ihr Bild auf der entsprechenden Cylinderfläche abzuwarten.

Ebenso fängt das Instrument das Sonnenbild in allen Jahreszeiten und zu allen Tagesstunden auf.

So wie die natürliche Declination zunimmt, nähert man das bewegliche Stück dem Boden, und umgekehrt hebt man es gegen den Deckel während der südlichen Declination, damit die Bilder stets die Cylinderflächen in der Mitte ihrer Höhen treffen.

Ein Streifen photographischen Papiers von hinreichender Länge und von 2 Centm. Höhe wird an den drei zur Auffangung der Sonnenbilder bestimmten Cylinderflächen befestigt, und man bringt ihn dahin vor Sonnenaufgang und nimmt ihn fort nach Sonnenuntergang; dann hat man nur noch durch die gewöhnlichen Mittel die Licht-Eindrücke zu fixiren.

Die mit diesem Instrument angestellten Versuche, deren Resultate ich der Akademie vorlege, beweisen, dafs es, selbst bei seinen beschränkten Dimensionen, keine Schwierigkeit hat, eine sehr getreue Aufzeichnung aller Momente

Digitized by Google

des Erscheinens und Verschwindens der Sonne zu erhalten. Man kann es daher *Aktinograph* nennen.

Die Praxis wird lehren, ob es vortheilhaft sey, den Durchmesser des einfallenden Lichtbündels zu vergrößern oder zu verkleinern, ob man die Löcher der Metallplatten mit klaren oder verschieden gefärbten Gläsern bedecken müsse.

Was die photographischen Präparate betrifft, so bestehen die von mir angewandten aus alten Bädern, mehr oder weniger verändert durch die Zeit und durch den Gebrauch, den ich von ihnen im letzten Sommer machte. Dieß erklärt, was diesen Lichtbildern in Bezug auf Schärfe und Abstufung der Schatten mangelt; allein mit diesen Unvollkommenheiten lehren die Bilder gewissermaßen vollständiger, wie leicht es ist zu verhindern, daß die diffuse Strahlung aus den der Sonne benachbarten Regionen bei einer Dauer von 12 bis 15 Stunden jemals verwechselt werden könne mit der schwachen directen Strahlung, die kaum eine Sekunde wirkt.

Sollte es nützlich seyn, das jährliche Resultat der Beobachtungen photographisch zu vervielfältigen, statt es durch Kupferstich oder Steindruck zu thun, so brauchte man nur die Bilder mit einem zweckmäßigen negativen Papier aufzufangen und dann positive Bilder davon abzuziehen. Zwölf Blätter von 30 Quadratcentimeter würden das vollständige Gemälde der zwölf Monate des Jahres darstellen. Aus dem Anblick solcher Tafeln wäre es leicht, die erwähnten Mittelwerthe zusammen zu setzen, so wohl in Betreff der gesammten Anzahl der Stunden des Sonnenscheins, als auch der Zahl derer, die dieser oder jener Jahreszeit oder irgend einer besonderen Tageszeit angehören. Man sieht z. B. aus den von mir vorgelegten Bildern, daß es in dieser letzten Woche (Mai 1856) täglich an hundert mehr oder weniger lange Sonnenblicke gegeben, und daß an den schlechtesten Tagen die tägliche Sonnenstrahlung in Summa mehr als zwei Stunden betragen hat.

Digitized by Google

IX. *Kann der galvanische Strom das Wasser ohne dessen Zersetzung durchlaufen; von Hrn. A. De la Rive.*

(*Bibl. univ. Mai* 1856 *P. XXXII, p.* 38.)

Die Frage, welche den Titel dieses Aufsatzes bildet, ist seit einiger Zeit der Gegenstand lebhafter Erörterungen unter den Physikern gewesen. Einerseits sind Hr. Faraday und Hr. Foucault geneigt, sie bejahend zu beantworten, während andrerseits die deutschen Physiker und namentlich Hr. Buff zur entgegengesetzten Beantwortung neigen. Was mich betrifft, so möchte ich mich dieser letzten Ansicht anschliefsen und dafür habe ich die Gründe in meinem *Traité d'électricité* angegeben [1]). Dagegen hat Hr. Despretz, zu Gunsten des Hrn. Faraday und Hrn. Foucault, eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche beigebracht, mit denen wir unsere Leser bekannt machen wollen, und zwar durch wörtliche Wiederholung der Mittheilung, die der gelehrte französische Physiker darüber der Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 21. April 1856 gemacht hat [2]).

»In einer Abhandlung, in welcher ich hauptsächlich untersuchte, ob die Salpetersäure in der Grove'schen oder der Bunsen'schen Kette einen Einfluſs auf das Verhältnifs zwischen der inneren und der äufseren Kraft ausübe, habe ich angenommen, dafs, wenn eine unwirksame Elektricitätsmenge durch das Voltameter geht, diese Menge sehr klein sey (*Compt. rend. T. XXIII,* 1851). In einem Zusatz zu dieser Abhandlung habe ich nachgewiesen, dafs wenn ein elektrischer Strom durch mehre Voltameter geht, von denen das eine destillirtes Wasser enthält, und die anderen mit einem in irgend einem Grade angesäuerten Wasser gefüllt sind, in jedem dieser Voltameter ein gleiches

1) *Traité d'électricité théorique et appliquée, T. II, p.* 359.
2) *Compt. rend. de l'acad. d. Scienc. T.* 42, *p.* 707.

Digitized by Google

Gasvolum entwickelt wird, was beweist, dafs das mehr oder weniger grofse Leitvermögen des Wassers die etwa unwirksam durch die Voltameter gehende Elektricitätsmenge gar nicht abändert. Einige Versuche liefsen mich immer glauben, dafs der Antheil von Elektricität, welchen der auf seinem Wege befindliche Flüssigkeitsfaden entgeht, sehr klein ist (*Compt. rend. T. XXVIII*; 1854).«

»Die Resultate, welche ich heute der Akademie zu überreichen die Ehre habe, scheinen von der Art, diese Betrachtungsweise zu verstärken.«

»Schon mehrmals habe ich in früheren Jahren einige Versuche gemacht mit dem zusammengesetzten Mikroskop und mit dem durch elektrisches Licht beleuchteten Sonnenmikroskop. Neuerlich habe ich diese Versuche wiederholt und die Resultate scheinen mir werth, der Akademie vorgelegt zu werden.«

»Ich richtete die Versuche folgendermafsen ein. Unter das Objectiv eines zusammengesetzten 70 Mal vergröfsernden Mikroskops von Hrn. Nachez stellte ich ein kreisrundes Näpfchen voll destillirten Wassers und befestigte in diesem Näpfchen zwei etwa 0,2 Millim. dicke Platindrähte, die in Glasröhren eingeschmolzen waren. Die Länge ihres eingetauchten Theils betrug ungefähr 1 Centm. und der gegenseitige Abstand ihrer Enden ungefähr 3 Millimeter. Mittelst dieser Drähte leitete ich den Strom einer sehr schwachen Säule durch das Näpfchen und betrachtete das Ende der Drähte mit dem Mikroskop.«

»Die Drähte waren bis zur Rothgluth erhitzt, dann in heifse Salpetersäure gebracht und endlich in destillirtem Wasser abgespült worden.«

»Jedes Element der Säule bestand aus einem porösen Gefäfs, gefüllt mit benäfstem Sand, einer cylinderförmig um das Gefäfs herumgebogenen Zinkplatte und endlich einem Glasbecher, dessen Mitte das poröse Gefäfs einnahm. Ich gofs Wasser in den Becher und, wenn das Niveau desselben in dem Becher eben so hoch war wie in dem porösen Gefäfs, legte ich auf den Sand ein Stück Kupfer-

Digitized by Google

vitriol, so grofs wie eine Nufs. Der Strom ging durch das Näpfchen und durch ein von Hrn. Ruhmkorff verfertigtes Galvanometer von 1500 Windungen. Ein einziges Element gab nur eine schwache Ablenkung, zwei Elemente gaben eine bleibende Ablenkung von 15° bis 20°. Während 18 Minuten erblickte man nichts an den Drähten.«

»Man fügte ein drittes Element hinzu, aus dem man die Hälfte des Wassers fortgenommen hatte. Die bleibende Ablenkung des Galvanometers war 30°; die Zersetzung begann.«

»Man vervollständigte das dritte Element; die bleibende Ablenkung stieg auf 50°; die Zersetzung zeigte sich an beiden Drähten.«

»Man unterbrach den Versuch und reinigte die Drähte mit einem dünnen Platindraht. Man fing den Versuch mit 2 und 3 Elementen wiederum an und erhielt nahe dieselben Resultate.«

»Bei den Versuchen, welche ich vor einigen Tagen wiederholte, wandte ich ein etwa 300 Mal vergröfserndes Sonnenmikroskop an. Ich beleuchtete dasselbe durch das Licht von 100 Bunsen'schen Elementen mittels des Dubosq'schen Apparats. Ein Kasten von 5 Centm. Tiefe, gefüllt mit einer Alaunlösung, löschte einen bedeutenden Theil der von dem Volta'schen Bogen ausgesandten strahlenden Wärme aus.«

»Zwei Platindrähte, eingeschmolzen wie die schon erwähnten, waren befestigt in einem Troge mit parallelen Platten. Der Trog enthielt destillirtes Wasser bis über die Drähte. Der Abstand der Drähte betrug etwa 2 Millimeter.«

»Zwei der oben beschriebenen Elemente gaben am Galvanometer eine bleibende Ablenkung von 15°. Es fand keine Zersetzung statt.«

»Die Vereinigung von 3 Elementen bewirkte eine Ablenkung von 45° und eine sichtbare Zersetzung an beiden Drähten«.

»Man nahm ein Element fort, so dafs deren zwei blie-

Digitized by Google

ıen. Das Galvanometer zeigte 10°. Man löschte das elek-
rische Licht aus und liefs den Versuch 15 Minuten gehen;
larauf das Mikroskop von Neuem beleuchtet, sah man nichts
n den Drähten.«

»Bei den Versuchen mit 2 und mit 3 Elementen hatten
ich die Drähte mit all den Gasen bekleiden müssen, mit
enen sie sich bekleiden konnten; wenn während des letz-
en Versuchs das Wasser zersetzt worden wäre, so würde
ıan einige Blasen wahrgenommen haben.«

»Es ist unumgänglich, den Versuch gehen zu lassen,
hne das Licht auf das Mikroskop und das Kästchen zu
ichten. Denn da die strahlende Wärme nicht ganz von
er Alaunlösung absorbirt wird, so gelangt von ihr noch
) viel zum Brennpunkt des Mikroskops, dafs sie eine
ntwickelung der im Wasser enthaltenen Luft veranlafst;
iese Luft setzt sich an die Drähte und das kann die Quelle
rober Fehler werden.«

»Man wiederholte diese Versuche mehrmals für verschie-
ene Grade des Galvanometers und erhielt dieselben Re-
ıltate.«

»Als die Säule aus 4 Elementen bestand, war die Gas-
ıtwickelung am negativen Draht, d. h. an dem mit dem
ink-Ende verknüpften, reichlich. Am positiven Draht
ar die Entwickelung bei weitem nicht proportional, wie
ir das bei schwachen Intensitäten immer bemerkt haben.«

»Golddrähte, Platindrähte von 0,1 Millim. Durchmesser
ıd 1 Millimeter Länge des eingetauchten Theils lieferten
eiche Resultate.«

»Das Galvanometer mit 1500 Windungen hat eine zu
erlei Versuchen hinlängliche Empfindlichkeit. Folgende
ıhlen sind geeignet die Empfindlichkeit desselben zu cha-
kterisiren. Ein Platindraht von 1 Millim. Durchmesser
ıd ein Kupferdraht von gleicher Dicke gaben einen Aus-
hlag von 40°, wenn sie, 1 Centm. von einander, 3,5 Cen-
neter tief eingetaucht wurden; bald kam die Nadel auf
oder 3° zurück.«

»Unter denselben Umständen gaben ein Zinkdraht und

Digitized by Google

ein Kupferdraht von 1 Millm. Durchmesser eine bleibende Ablenkung von 60°, nach einem Ausschlage von mehr als 90°.«

»Aus den angeführten Versuchen geht hervor, *dafs ein schwacher Volta'scher Strom, dessen Intensität durch* 20° *und weniger des bezeichneten Galvanometers ausgedrückt wird, das reine Wasser durchläuft, ohne dasselbe zu zersetzen.* Diese Quantität ist so klein, dafs sie mit den empfindlichsten Bussolen nicht wahrgenommen wird. Sie würde weniger stabile Flüssigkeiten als das Wasser zersetzen.«

»Ich hatte zur Absicht, einige Versuche so einzurichten, dafs man kleine Glocken in das Näpfchen tauchte und darüber ein Vacuum herstellte. Ich glaubte aber, dieses Verfahren würde weniger Gewifsheit darbieten als die von mir angewandten. Es würde sich zu wenig Gas entwickeln, um eine Analyse zu machen; es würde also schwer halten die aus der Luft des Wassers herstammenden Gase von den aus der Zersetzung desselben entsprungenen zu unterscheiden.«

»Bei diesen Versuchen hat man Gelegenheit mehre Bemerkungen zu machen, z. B. die, dafs, ehe die Zersetzung des Wassers wirklich eintritt, der *positive* Platindraht sich mit mehren Gasblasen bekleidet. Es ist wahrscheinlich, dafs der Strom, welcher nicht stark genug ist, die den Sauerstoff und den Wasserstoff zu Wasser vereinigende Affinität aufzuheben, doch im Stande ist, die schwache Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasser zu überwinden. Dieser Sauerstoff begiebt sich zum positiven Draht. Man hat diese Erscheinung bei den vorstehenden Versuchen oft beobachtet, besonders wenn das Näpfchen von dem intensiven Licht des Sonnenmikroskops getroffen wurde. Es geschieht sogar, dafs sich der negative Draht mit einigen Blasen bekleidet, aber vor allem ist es der positive.«

»Dagegen bekleidet sich der negative Draht, wenn die Zersetzung beginnt und der Strom nur schwach ist, z. B. nur der von 4 kleinen Elementen, mit Wasserstoffblasen

Digitized by Google

in seiner ganzen Erstreckung, ehe man einige Blasen am positiven Draht erblickt.«

»Die Physiker sind getheilter Meinung über die Frage, welche ich in dieser kurzen Notiz behandle; Einige waren und sind der entgegengesetzten Ansicht. Ich habe mithin bei diesem Gegenstand keine Initiative, wenn es nicht etwa in der Experimentirweise ist. Ich wollte nur zeigen, ob ich die Frage entscheiden könnte durch einige, von den vor mir angestellten, verschiedene Versuche. In dieser Absicht gebrauchte ich das zusammengesetzte Mikroskop und das Sonnenmikroskop. Ich habe die Zersetzung des Wassers unter den angezeigten Umständen nicht constatirt; ich sage blofs, dafs ich dieselbe nicht beobachtet habe; ich würde das Gegentheil mit derselben Gleichgültigkeit sagen, wenn ich es beobachtet hätte.«

»Ich weifs wohl, dafs die Physiker, welche die Möglichkeit des Durchgangs eines schwachen Stromes durch das Wasser ohne Zersetzung desselben gänzlich verwerfen, die Resultate meiner Versuche durch Condensation der Gase an den Elektroden erklären werden. Denjenigen aber, welche diese Notiz mit Achtsamkeit lesen werden, wird diese Condensation wenig wahrscheinlich vorkommen.«

»Kurz, nach meinen Versuchen bin ich zu glauben veranlafst, dafs sehr schwache Ströme das Wasser durchlaufen, ohne es zu zersetzen. Ich wage zu hoffen, dafs die Physiker, welche meine Versuche wiederholen, zu gleicher Folgerung werden geführt werden.«

Die Richtigkeit der von Hrn. Despretz beobachteten Thatsachen vollkommen annehmend, kann ich doch nicht aus ihnen dieselben Folgerungen ziehen wie er. Anders gesagt: daraus, dafs keine Gase sichtbar sind, wenn ein sehr schwacher Strom durch das Wasser geht, kann ich noch nicht entscheidend schliefsen, dafs keine elelektrolytische Zersetzung des Wassers stattgefunden habe.

Bemerken wir zuvörderst, dafs wenn der durchgehende Strom sehr schwach ist, die Gase sich an der Oberfläche der Elektroden in so geringer Menge und in so feinen

Digitized by Google

Bläschen entwickeln, dafs sie vom Wasser gelöst werden, bevor sie Zeit haben sich so zu vergröfsern, dafs sie entweichen. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur zu verfolgen, in welcher Weise die Gasentwickelung geschieht, wenn der Strom, welcher sie erzeugt, hinreichend ist sie zu veranlassen, doch aber noch eine sehr geringe Intensität besitzt. Noch mehr im Jahre 1843 habe ich beobachtet, und, wie ich glaube hat Hr. Matteucci schon vor mir dieselbe Beobachtung gemacht, dafs derselbe Strom, der zwischen feinen Spitzen als Elektroden eine Gasentwickelung veranlafst, sie nicht mehr giebt, wenn man als Elektroden Platten von einigen Quadrat-Centimetern nimmt, was davon herrührt, dafs die entwickelten Gase, weil sie auf grofsen Flächen verbreitet sind, sich leichter lösen. Es ist wahrscheinlich, dafs wenn Hr. Despretz feine Wollaston'sche Platinspitzen statt der zwar feinen aber doch 3 Millim. langen Drähte angewandt hätte, er einige Gasblasen bei demselben Strom würde wahrgenommen haben, der ihm an seinen Drähten keine gab. Das Erscheinen oder Nichterscheinen des Gases ist also nur die Folge von Verhältnissen, die zwischen der Intensität des Stroms, der Oberflächengröfse der Elektroden, und der mehr oder weniger grofsen Lösekraft der elektrolytischen Flüssigkeit vorhanden sind.

Man kann daher bei den Versuchen des Hrn. Despretz das Ausbleiben einer Gasentwickelung nicht als Beweis ansehen, dafs das Wasser nicht zersetzt worden sey. Das einzige Kriterium, welches diese Frage entscheiden kann, ist: zu wissen, ob die Elektroden, welche den Strom eine Zeit lang durch die elektrolytische Flüssigkeit leiteten, polarisirt sind oder nicht, Nun aber habe ich noch nicht einen Fall gefunden, in welchem nicht selbst der schwächste Strom, nach dem Durchgang durch eine solche Flüssigkeit, den Elektroden, welche diese Flüssigkeit in die Kette brachten, eine sekundäre Polarität mitgetheilt hätte, die fähig war, die Galvanometernadel fast eben so stark abzulenken als in umgekehrter Richtung der durchgeleitete Strom. Diese

Digitized by Google

Polarität ist ein Beweis, dafs eine Gasentwickelung an der Oberfläche der beiden Elektroden stattfand und folglich, dafs das Wasser zersetzt wurde.

In vielen Fällen, wo die Gase nicht an der Oberfläche der Elektroden sichtbar sind, kann man dennoch ihre Gegenwart nachweisen, wenn man über der elektrolytischen Flüssigkeit ein Vacuum herstellt. Man sieht dann sogleich das in der Kette gebrachte Galvanometer eine Zunahme der Stromstärke anzeigen, was davon herrührt, dafs man mit der Verminderung des atmosphärischen Drucks, der das Anhaften der Gase an der Oberfläche der Elektroden unterstützt, diesen Gasen theilweis zu entweichen gestattet und somit das Hindernifs schwächt, welches sich dem Durchgang des Stromes widersetzte [1]).

Ich kann diese Bemerkungen über die jüngsten Versuche des Hrn. Despretz nicht schliefsen, ohne anzuerkennen, dafs wenn auch, wie ich überzeugt bin, keine Bewegung der Elektricität im Wasser stattfinden kann, ohne dafs nicht dieselbe von einer elektrolytischen Zersetzung begleitet ist, es doch Fälle giebt, wo eine andere Kraft als die zersetzende auf die Flüssigkeit zu wirken scheint; ich meine nämlich die Triebkraft (*force impulsive*) vermöge welcher das Wasser unter dem Einflufs des von ihm fortgepflanzten Stromes vom positiven zum negativen Pol getrieben wird. Ob dieses von Porret entdeckte und mit so vieler Sorgfalt von Hrn. Wiedemann studirte Phänomen, wie Hr. Graham voraussetzt, eine besondere elektrolytische Zersetzungsweise oder von der Elektrolyse ganz unabhängig sey? — Was mir für diese letztere Meinung zu sprechen scheint, ist: dafs dieser Antrieb desto stärker ist, je weniger leitend der flüssige Körper und folglich je weniger stark die elektrolytische Zersetzung ist. Rührt er davon her, dafs die mit den Elektroden im Contact stehenden Wassertheilchen sich wie isolirende Körper mit

1) Man sehe für diese und analoge Resultate die von mir im Jahre 1844 veröffentlichten Untersuchungen (*Comp. rend. Apr.* 1843 und *Archiv. de l'Electr.*, *T. III*, *p.* 160.)

Digitized by Google

derselben Elektricität laden wie die dieser Elektroden, und werden sie deshalb abgestofsen; allein weshalb werden denn die, welche mit der positiven Elektrode in Contact stehen, stärker abgestofsen als die die negative berührenden? Wie dem auch sey, das erwähnte Phänomen verdient noch näher studirt zu werden, damit man die Natur desselben besser beurtheilen und seine Beziehungen zu anderen Effecten des elektrischen Stroms entdecken könne; nur begnüge ich mich zu bemerken, dafs man es bisher niemals hervorgebracht hat, ohne dafs es nicht mit einer elektrolytischen Zersetzung begleitet gewesen wäre.

X. *Untersuchungen über die Frage, ob der Strom der Säule das Wasser ohne dessen Zersetzung durchlaufen könne;*

von den HH. Van Breda und Logeman.

(Aus einem Briefe an Hrn. De la Rive. *Bibl. univ.* 1856 *Sept. T. XXXIII, p.* 14.)

— Wir benutzen diese Gelegenheit [1]), um Sie wissen zu lassen, dafs wir die Idee verwirklicht haben, welche Sie in einer Sitzung der Akademie der Wissenschaften zu Paris, nach Lesung der Notiz des Hrn. Despretz, über die an dünnen Platin-Elektroden im Wasser bei einem schwachen Strom unter dem Mikroskop beobachteten Erscheinungen ausgesprochen haben. Zu dem Ende haben wir den von diesen Gelehrten angewandten Apparat so scrupolös wie möglich nachgeahmt. Der Durchmesser der Platindrähte, die Länge ihrer nicht vom Glasrohre bekleideten Enden und die Entfernung, in welcher sie im destillirten Wasser von einander gehalten wurden, waren genau so, wie Hr. Despretz angab. Die angewandten Elemente

1) Nämlich der Mittheilung eines anderen Aufsatzes, der im ersten Heft des folgenden Jahrgangs dieser Annalen erscheinen wird. (P.)

Digitized by Google

bestanden aus: 1) einem äufseren Zinkcylinder von 3 Centimeter Höhe auf 4 Centm. Durchmesser, 2) einem kleinen unglasurten Fayence-Topf von gleicher Höhe und 3 Centimeter Durchmesser, und 3) einem Kupfercylinder von 2 Centm. Durchmesser. Das Töpfchen wurde gefüllt mit durch destillirtes Wasser angefeuchtetem Sand, mit dem man auch den Raum aufserhalb des Topfes, wo sich der Zinkcylinder befand, ausfüllte. Ein sehr kleines Stück Kupfervitriol wurde auf den Sand gelegt. Das angewandte Galvanometer hatte 1800 Drahtwindungen. Wir verbanden den Zersetzungstrog, der so unter ein Mikroskop gestellt war, dafs die Elektroden etwa in 100maliger Vergröfserung erschienen, erstens mit einem Elemente oder mit zwei oder drei hinter einander gestellten Elementen, und darauf, bei Ausschliefsung des Strom-Erregers, mit dem Galvanometer.

Dabei beobachteten wir folgendes: Mit einem Elemente nichts sichtbar an den Elektroden, aber dennoch, nach einem Durchgang des Stroms von etwa einer Minute Dauer, eine deutliche Polarisation, denn die Nadel des, nach Unterbrechung des Hauptstroms, mit dem Trog verbundenen Galvanometers, wich 3° bis 4° ab. Mit zwei Elementen eine stärkere Ablenkung von 9° bis 10°, ohne sichtbare Zersetzung. Mit drei Elementen endlich auch noch nichts sichtbar unter dem Mikroskop, aber eine Ablenknng von mehr als 15° durch Polarisation. Wir machen Sie besonders auf die Thatsache aufmerksam, dafs drei unserer Elemente noch keine unter dem Mikroskop sichtbare Zersetzung gaben, Beweis, dafs unsere Elemente noch viel schwächer geladen waren, als die von Hrn. Despretz angewandten, denn er bekam mit drei Elementen eine sehr sichtbare Zersetzung [1]).

1) Ich erlaube mir hiebei an meine Versuche über die hydro-elektrischen Ströme höherer Ordnungen zu erinnern (Ann. 1844. Bd. 60, S. 408), da sie gleichfalls zeigen, dafs selbst sehr schwache Ströme nicht ohne Polarisation der Elektroden, also auch nicht ohne Zersetzung des Wassers, durch dasselbe zu gehen vermögen. *P.*

Digitized by Google

XI. *Pausenerscheinung am Inductionsapparate.*

Die auffallenden Lichterscheinungen, am Conductor der Elektrisirmaschine, welche ich in diesen Annalen (Bd. 99, S. 1) zu erklären versucht habe, lassen sich voraussichtlich auch an den Elektroden der jetzt häufig benutzten Inductionsapparate hervorbringen. Die bei einer Entfernung ausbleibenden Funken bei einer gröfseren Entfernung, durch die Gestalt der Elektroden selbst, wiedererscheinen zu lassen habe ich indefs am Inductionsapparate, in einer freilich nur geringen Zahl von Versuchen, nicht vermocht. Sehr leicht hingegen erhielt ich die ausgebliebenen Funken dadurch wieder, dafs ein Leiter den Elektroden sehr nahe gebracht wurde. Zwei polirte Metallkugeln von 3 oder 4 Linien Durchmesser bildeten die Elektroden meines Inductionsapparats (wozu die käuflichen Tuchnadeln mit vergoldeten Knöpfen sich gut eignen). Als der Apparat durch ein schon oft benutztes Grove'sches Element erregt war, ging ein continuirlicher Funkenstrom über zwischen den nächsten Punkten der horizontal einander gegenüberliegenden Kugeln, wenn die Entfernung dieser Punkte nicht mehr als $1\frac{1}{4}$ Linie betrug. Bei etwas gröfserer Entfernung gingen nur einzelne Funken über und, wenn sie 2 Linien betrug, gar keine. Wurde nun ein dünner Holzspan, ein Streifen Kartenpapier, ein Stück Zündschwamm oder ein anderer Halbleiter von unten mit horizontaler Fläche beiden Kugeln genähert, so erschien der Funkenstrom sogleich wieder. Die Wirkung war am vollkommensten, wenn der fremde Körper in einer beide Kugel berührenden Ebene lag, also von dem Funkenstrom um den Kugelradius entfernt war. Zum Beweise, dafs hier keine directe Vermittelung des Funkenstromes durch den eingeschobenen Körper statt fand, wurde der Span oder der Papierstreifen vertical gehalten und mit einer Kante desselben eine der beiden Kugeln berührt. So lange die Kante einen Punkt der einander zugewandten Kugelschalen berührte, dauerte

Digitized by Google

der Funkenstrom fort. — Diese Pausenerscheinung läfst sich zwar auch an stumpfen und spitzen Elektroden hervorbringen, aber dann mufs der fremde Körper diesen so nahe gebracht werden, dafs er von dem Funkenstrom berührt wird. Zwischen zwei zugespitzten Kupferdrähten konnten einzelne Funken von höchstens 5,2 Par. Lin. erhalten werden, aber Funken von über 6 Linien Länge, wenn vor der einen Spitze und in Berührung mit ihr ein Streifen dünnen Postpapiers vertical gehalten wurde, so dafs die Funken durch das Papier gehen mufsten. Diese Wirkung des Papiers erschien vor der negativen Elektrode bedeutend stärker, als vor der positiven (nach dem Oeffnungsstrome bezeichnet); was mich veranlafste den negativen Draht abzuflächen, so dafs die Funken zwischen einer negativen Kreisfläche von $\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser und einer positiven Spitze übergingen. Bei dieser Einrichtung erhielt ich Funken von 6,8 Linien, während sie, wenn die Fläche die positive, die Spitze die negative Elektrode bildete, nur eine Länge von 4,6 Linien erreichten. Ein vor der Elektrode gehaltenes Papier vermehrte die Häufigkeit der übergehenden Funken. Bisher waren beide Enden der Inductionsrolle vollständig isolirt gewesen; die beschriebenen Erscheinungen waren, bei geringeren Entfernungen der Elektroden, nicht minder deutlich, als ein Ende der Rolle vollständig zur Erde abgeleitet wurde.

Diese Versuche finden, wie die an der Elektrisirmaschine, ihre Erklärung in der durch die Nähe eines fremden Körpers veränderten Anordnung der Elektricität auf den Elektroden. Bei Anwendung der spitzen Elektroden wird die elektrische Dichtigkeit an den Seitenflächen verstärkt und die leuchtende Ausströmung an den Spitzen vermindert, was ein Versuch im Dunkeln bemerken läfst. Bei den Kugel-Elektroden wird die Dichtigkeit an den Punkten selbst verstärkt, zwischen welchen die Funken übergehen, wie die gebogene Form der Funken zeigt, wenn man mit der Papierkante einen Punkt einer Kugelfläche in der Nähe der Centrallinie berührt. P. R.

Digitized by Google

XII. *Ueber Chlorplatinaluminium; vom Fürsten Salm-Horstmar.*

Ich erhielt vor mehreren Jahren dieses Salz zufällig bei einer Untersuchung eines Thonerde enthaltenden Minerals.

Man erhält dasselbe, wenn man salzsaure Thonerde mit geringen Ueberschufs von Thonerde zur Trockenheit abdunstet, dann in wenigen Tropfen Wasser löst und mit Platinchlorid versetzt, jedoch *mit Vermeidung* eines Ueberschusses von Platinchlorid, und nun über Schwefelsäure krystallisiren läfst. — Man erhält dann gewöhnlich erst eine strahlige Masse von citronengelber Farbe. Haucht man die Masse nun an, *so dafs sie zum Theil* zerfliefst, so bilden sich erst sehr kleine Krystalle, woraus man sie wieder über etwas mehr wasserhaltiger Schwefelsäure *sehr langsam* trocken werden läfst, wo sich dann sehr schöne grofse Krystalle von tief citronengelber Farbe bilden.

Die Krystalle sind sechsseitige Säulen, gewöhnlich mit schief angesetzter Endfläche, aber auch sechseitige Tafeln und selten kurz geschobene vierseitige Säulen, die beinahe wie Rhomboëder aussehen. Sie zerfliefsen langsam; wenn man aber die Mutterlauge durch Fliefspapier entfernt, so erhalten sie sich eine halbe Stunde ziemlich scharf.

Ich mufs noch bemerken, dafs ein kleiner Ueberschufs von salzsaurer Thonerde zugegen war, und dafs man nicht zu wenig und nicht zu viel Platinchlorid zusetzen darf, wenn die Bildung der Krystalle gelingen soll. — Um grofse Krystalle zu erhalten, haucht man den ersten Rest von büschelförmigen Krystallen wieder an, so dafs abermals ein Theil derselben zerfliefst, und stellt ihn wieder über schwach anziehende Schwefelsäure und wiederholt dieses so oft bis die Krystalle die gewünschte Gröfse haben.

Die Krystalle behalten ihre Form in der Hitze, werden erst roth, dann schwarz und beim Erkalten wieder roth, bis sie bei erhöhtem Glühen schwarz bleiben.

Coesfeld, 9. November 1856.

Digitized by Google

XIII. *Ueber ein neues Verfahren, die Dichtigkeit starrer Körper mittelst einer gewöhnlichen Waage zu bestimmen; von Hrn. A. Raimondi.*

(*Compt. rend. T. XLIII, p.* 437.)

Wenn ein Gefäfs mit Wasser auf einer Waageschale im Gleichgewicht ist, und man taucht einen starren Körper, der an einem dünnen Faden hängt, in das Wasser, so sieht man die Schale sinken, und, um wieder Gleichgewicht herzustellen, ist man genöthigt, auf die andere Schale ein Gewicht zu legen, das dem des verdrängten Wassers gleich ist. Diefs ist eine Folge des Archimedes'schen Princips. Gesetzt nämlich, man habe ein Gefäfs mit Flüssigkeit und einen starren Körper *A* von gröfserer Dichtigkeit als die Flüssigkeit und versehen mit einem zarten Faden, dessen Volum und Gewicht vernachlässigt werden können, auf die Schale einer Waage gebracht und das Ganze durch in die andere Schale gelegte Gewichte aequilibrirt. Sucht man nun den Körper *A* mittelst des Fadens zu heben, so wird das Gleichgewicht zerstört und um es wieder herzustellen, mufs man von der anderen Schale ein Gewicht abnehmen, welches dem gleich ist, das die auf den Faden ausgeübte Spannung ausdrückt. Wenn man, diese Spannung verstärkend bis zur Hebung des Körpers fortgeht, so dafs er den Boden des Gefäfses nicht mehr berührt, sondern in der Flüssigkeit schweben bleibt, so wird die Schale offenbar erleichtert um ein Gewicht, welches gleich ist dem des Körpers, weniger das des verdrängten Flüssigkeitsvolums, und um wieder Gleichgewicht herzustellen, mufs man von der anderen Schale ein entsprechendes Gewicht abnehmen [1]).

1) Denkt man sich das Gefäfs mit Wasser und den starren Körper, an einem Faden hängend, zusammen auf das eine Ende des Waagebalkens wirkend, und zwar so, dafs der Körper erst über dem Wasser und dann in demselben hängt, so wird offenbar das Gewicht des Systems in bei-

Digitized by Google

Diese Thatsache kann experimentell erwiesen werden, wenn man den Körper an den Haken einer hydrostatischen Waage hängt, statt ihn mit der Hand zu heben.

Was die practische Anwendung betrifft, so stelle ich, nachdem ich den Körper in der Luft gewägt habe, auf die eine Waageschale ein Gefäfs mit Flüssigkeit, meistens destillirtem Wasser, und bringe es ins Gleichgewicht. Neben der Schale mit dem Gefäfs befestigte ich einen winkelförmigen Stab, der lothrecht über dem Gefäfs in einem Haken endigt. Mittelst eines Seidenfadens hänge ich den Körper an den Haken so, dafs er in die Flüssigkeit taucht, und bringe nun die Waage wieder ins Gleichgewicht, mittelst Gewichte, die das des verdrängten Flüssigkeitsvolums repräsentiren. Die Dichtigkeit des Körpers ergiebt sich dann aus der Formel:

$$\Delta = D\frac{P}{P'} + \delta$$

worin Δ die gesuchte Dichtigkeit, D die der Flüssigkeit, δ die der Luft, P das Gewicht des in der Luft gewogenen Körpers und P' das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit d. h. das zur Herstellung des Gleichgewichts auf die Waage zu legende Gewicht ist.

Diese Methode ist bequemer als die der Flaschen, indem diese die Bestimmung der Dichtigkeit eines etwas voluminösen Körpers nicht erlaubt, weil die Mündung der Flasche dann zu grofs seyn mufs und der Verschlufs schlecht wird.

---

den Fällen dasselbe seyn. Da nun bekanntermafsen der Körper bei Untertauchung in Wasser ein Gewicht verliert, welches dem des verdrängten Wassers gleich ist, so mufs das Gefäfs mit Wasser, von welcher Gestalt es auch sey, nothwendig um eben so viel an Gewicht zugenommen haben. — So interessant übrigens diese Methode in theoretischer Hinsicht auch ist, so möchte ich doch bezweifeln, ob sie, bei Bestimmungen im Kleinen, wenn grofse Genauigkeit verlangt wird, einen Vorzug habe vor der gewöhnlichen hydrostatischen Wägung; wenigstens kann man den Körper nicht im Wasser auskochen. P.

Digitized by Google

In einer folgenden Nummer der *Compt. rend. T. XLIII, p.* 618 hat Hr. Ch. Emy gegen die Priorität der Idee dieses Verfahrens Einspruch erhoben, indem er nachweist, dafs der Artillerie-Oberst-Lieutenant Aubertin, vormaliger Director der Kaiserl. Kanonengiefserei zu Strafsburg, das Verfahren nicht nur 1833 in einer in die Archive dieser Anstalt niedergelegten Note beschrieben, sondern auch vielfältig angewandt hat, um die Dichtigkeit grober Geschütze zu bestimmen. Eine Badewanne oder ein ähnlicher länglicher Trog, zu zwei Dritteln mit Wasser gefüllt, stand dabei auf einer Brückenwaage im Gleichgewicht, und dann wurde das zuvor in der Luft gewogene Geschütz, an starken Stricken hängend, in das Wasser hinabgelassen und die Gewichtszunahme bestimmt. Aus dieser Zunahme und dem Gewicht des Geschützes in der Luft ergab sich dann die Dichtigkeit der Masse auf eben gezeigte Weise.

XIV. *Ueber ein neues Stereoskop.*

(*Compt. rend. T. XLIII, p.* 673.)

Hr. Faye legte der Akademie einen kleinen, zur Erleichterung des stereoskopischen Sehens bestimmten Apparat vor. Derselbe besteht einfach aus einem Blatt Papier, worin zwei Löcher von 5 Millimeter Durchmesser befindlich sind, etwa so weit von einander als die Augen des Beobachters. Um sich dieses Stereoskops zu bedienen, braucht man dasselbe nur vor einer Doppel-Zeichnung zu halten, die man in der anderen Hand hält, und nach und nach die Augen zu nähern, ohne aufzuhören, die Zeichnung durch die beiden Löcher zu betrachten. Bald verschwimmen die beiden Löcher zu einem einzigen, und alsdann erscheint das Reliefbild zwischen den beiden ebenen Bildern in vollkommner Deutlichkeit. Es ist dem Verfasser nicht unbekannt,

Digitized by Google

dafs man die Relief-Empfindung auch ohne allen Apparat bekommt [1]); allein er glaubt, dafs der eben beschriebene, den man sich in wenigen Augenblicken machen kann, das stereoskopische Sehen erleichert und in allen Fällen anwendbar ist, besonders bei in Büchern befindlichen Zeichnungen (Gegenständen der Krystallographie, Naturgeschichte), die man nicht unter das gewöhnliche Stereoskop bringen kann. Wenigstens hat er sich desselben in seinen Vorlesungen bedient, um Kenntnisse zu vulgarisiren, die jetzt für die Anwendung der Wissenschaften unumgänglich sind.

XV. *Meteorsteinfall auf Oesel.*

Am 11. Mai 1855 (N. St.) hat sich auf der Insel Oesel, an der livländischen Küste, ein Meteorsteinfall zugetragen, über welchen Hr. Adolph Göbel im *Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands* (*Ser. I*, Bd. I. S. 477 ff.) ausführliche Nachricht giebt. Der Donner, den die Inselbewohner mit dem Schiefsen französischer und englischer Kriegsschiffe verwechselten, war dabei so stark, dafs er auf einer Fläche von beinahe 8 Quadratmeilen gehört wurde. Es fiel eine ganze Anzahl gröfserer und kleinerer Steine herunter, die, nach Hrn. G.'s Schätzung, zusammen

1) Es kommt dabei wohl viel auf Uebung und auf Beschaffenheit der Augen an; ich wenigstens sehe bei einfachen geometrischen Figuren z. B. abgestumpften Kegeln oder Pyramiden, weifs auf schwarzen Grund in gehöriger Weise gezeichnet, das körperliche Bild mit blofsen Augen so leicht und so deutlich ausgeprägt, wie man es nur mit Hülfe eines Stereoskops erhalten mag. Bemerkenswerth ist auch, dafs mir dabei die beiden Seitenbilder, welche das stereoskopische Bild zwischen sich fassen, dann ebenfalls, obwohl in geringerem Grade, körperlich erscheinen, und zwar entweder erhoben oder vertieft, je nachdem das mittlere Bild (nach Beschaffenheit der angeschauten Zeichnung) ein vertieftes oder erhobenes ist. P.

Digitized by Google

eine Masse von etwa 57 Pfund gebildet haben würde. Was gesammelt werden konnte, betrug indefs noch nicht voll 12 Pfund; ein Theil mochte ins Meer gefallen seyn, ein anderer ist noch bei dem Landvolk verborgen.

Der niedergefallene Meteorit gehört zu den gewöhnlichen oder normalen. Er hat das spec. Gewicht 3,668 und ist überzogen mit einer 0,5 bis 0,75 Millm. dicken rein schwarzen Rinde, die eine hellere, feste und harte Grundmasse einschliefst. Eine frische Bruchfläche mit der Lupe betrachtet, zeigt: 1) eine grofse Menge silberweifser metallischer Körner nickelhaltigen Eisens, das, mit Salpetersäure geätzt, Widmannstätten'sche Figuren giebt; 2) Metallische Punkte und Körnchen von glänzend gelber Farbe, nach einer Untersuchung, aus reinem Schwefeleisen bestehend; 3) Punkte und Körnchen von matter rein schwarzer Farbe, wahrscheinlich ein Gemeng von mehren Mineralien, vorherrschend Einfachschwefeleisen, Augit und vielleicht Chromeisen; 4) Kugelige Ausscheidungen, die sich in Nichts von der Grundmasse selbst unterscheiden, nur dichter, härter und feinkörniger als diese sind und zuweilen dunkler gefärbt erscheinen; 5) Zahlreiche rundliche dunklere Flecke von meist bläulicher Farbe.

Die von Hrn. G. ausgeführte Zerlegung des Steins lieferte auf 100 Theile desselben folgende Bestandtheile:

13,07 magnetische Theile, nämlich:
- 12,75 Nickeleisen
- 0,25 Schwefeleisen
- 0,04 unlösl. Chromeisen
- 0,01 lösl. Chromeisen
- 0,01 Phosphoreisen und Zinn;

86,93 unmagnetische Theile, davon
46,86 löslich in Chlorwasserstoffsäure:
- 41,13 Olivin
- 5,59 Schwefeleisen
- 0,11 Chromeisen
- 0,03 Phosphoreisen;

Digitized by Google

40,08 unlöslich in Chlorwasserstoffsäure:
38,88 Labrador und Hornblende (oder Oligoklas und Augit)
0,40 unlösl. Chromeisen
0,57 lösl. Chromeisen
0,23 Phosphoreisen.

Es wurden auch Spuren von Mangan, Kobalt, Kohlenstoff und Schwefel aufgefunden, im Ganzen durch die vorläufige Untersuchung 16 Elemente (Sauerstoff eingeschlossen) nachgewiesen.

XVI. *Meteorsteinfall bei Civita-Vecchia.*

Im Cosmos vom 24. Oct. d. J. berichtet der Astronom Secchi von einem Meteorsteinfall, der sich am 17. Sept. (1856) gegen 10½ Uhr Vormittags auf dem Meere bei Civita-Vecchia zugetragen hat. Der Ritter Giacchetti, Professor und Hafenpilot der Stadt, sah das Meteor fallen, als er eben auf einem norwegischen Schiffe den Hafen verlassen hatte. Das Meteor war von grofsen Dimensionen, hatte einen langen Feuerschweif, und machte ein heftiges Geräusch, als es ins Wassers fiel, was nicht über 15 Schritt vom Schiffe geschah.

Digitized by Google

Namenregister

zum

Jahrgang 1856.

Digitized by Google

Digitized by Google

(Die Bände 97, 98, 99 sind durch VII, VIII, IX bezeichnet.)

A.

Airy (G. B.), Ueb. die in d. Kohlengrube v. Harton gemacht. Pendelbeob. zur Bestimm. d. mittleren Dicht. der Erde VII. 599. — S. Haughton.

Andrews (Th.), Ueb. die Beschaffenh. u. Eigenschaft d. Ozons VIII. 435. — Polare Zersetz. d. Wassers durch gemeine u. atmosph. Elektricität. IX. 493.

B.

Babo (C. H. L. v.), Photograph. Versuche VII, 499. — Die Fluorescenz erregende Eigenschaft der Flamme d. Schwefelkohlenstoffs VII. 508.

Baeyer, Neue Formel z. Höhenmess. mit d. Barom. VIII. 371.

Baumert (F. M.), Zur Ozonfrage IX. 88.

Becquerel (E.), Ueb. d. Elektricitätserreg. durch Reibung VIII. 509.

Beer (A.), Allgem. Methode z. Bestimm. d. elektr. u. magnet. Induction VIII. 137. — Ueb. d. successiv. Entladungen zweier sphär. Conductoren während d. Annäh. VIII. 242.

Beetz (W), Zur Theorie d. Nobili'schen Ringe, VII. 22.

Behncke, Ueb. d. chem. Zusammensetz. einig. Abändr. d. Arsenikkieses und Arsenikeisens VIII. 184.

Bernard (F.), Ueb. d. Bestimm. d. Brechungsverhältnisse VII. 141. 145.

Billet, Ueb. e. neue Methode, den Gang d. aufserordentl. Strahls im Kalkspath zu verfolg. VII. 148.

Böttger (R.), Ueb. d. Fluorescenz d. Kaliumplatincyanürs u. d. Zerplatzung d. galvan. gefällt. Antimons VII. 333. — Erzeug. sehr vollkommn. Lichtenberg'scher Figuren VIII. 170. — Ersatz der Statham'schen Zünder VIII. 191. — Erschein. b. Sieden VIII. 512. — Ueb. eine lange wirksam bleibend. Volt. Batt. IX. 233.

v. Breda und Logeman, Ob d. galvan. Strom das Wasser ohne dess. Zersetz. durchlaufen könne IX. 634.

Brunner (sen.), Ueb. d. Darstell. d. Aluminiums VIII, 488.

C.

Clausius (R.), Ueb. d. Anwend. d. mechan. Wärmetheorie auf. d. Dampfmaschine VII. 441 u. 513. — Ueb. d. Zusammenh. zwisch. d. Satz von d. Aequivalenz von Wärme u. Arbeit u. dem Verhalt. d. permanent. Gase VIII. 173.

Crookes, Photograph. Untersuch. üb. d. Sonnenspectr. VII. 616.

D.

Despretz, Kann d. galv. Strom d. Wasser ohne dessen Zersetz. durchlaufen IX. 626.

Digitized by Google

Dufour, (L.), Einfluſs d. Temperatur auf d. Kraft d. Magnete IX. 476. — Ueb. d. Festigkeit v. Eisendrähten, die vom galvan. Strom durchlauf. wurden IX. 611.
Duprez, Meteorsteinfall in Ostflandern IX. 63.

E.

Edlund (E.), Bemerk. zu Siemen's Aufs. üb. d. telegraph. Gegensprechen VIII. 632. — Siehe Siemens.
Eisenlohr (W.), Die brechbarst. od. unsichtbar. Lichtstrahl. d. Beugungsspectr. und ihre Wellenlänge VIII. 353. — Die Wellenlänge d. brechbarst. u. die auf Jodsilber chem. wirk. Strahlen IX. 159.
Emsmann (H.), Luftspieglung an d. Sonne VIII. 642.
Erman (A.) u. Herter (P), Messung d. permanent. Ausdehn. des Gufseisens b. Erhitzen u. dabei gebraucht. Mittel z. Bestimm. hoh. Temp. VII. 489.
Esselbach (E.), Eine Wellenmessung i. Spectr. jenseits d. Violetts VIII. 513. — Anwend. d. Talbot'schen Linien als Mittel z. Mess. opt. Const. VIII. 527. — Mess. d. Brechungsexp. d. ordentl. Strahls im Quarze VIII. 541.

F.

Fabre, Ueb. d. Ursache d. Phosphorescenz d. *Agaricus olearius* VII. 335.
Faraday u. Riefs, Ueb. d. Wirk. nicht-leitender Körper bei d. elekt. Induct. VII. 415.
Faye, Neu. Stereoskop IX. 641.
Frankenheim (M. J), Ueb. d. Anordn. d. Molecüle i. Krystall. VII. 337.
Franz (R.), Thermo-elektr. Erschein. an gleichartigen Metallen VII, 34.

G.

Göbel (A.), Meteorsteinfall auf Oesel IX. 642.
Grailich (J.), Ueb. d. Brech. u. Reflex. d. Lichts an Zwillingsfläch. opt. einaxig. Krystalle VIII. 203.
Greifs (C. B.), Ueb. d. Magnetism. d. Eisenerze VIII. 478.

H.

Haidinger (W.), Optisch-mineralog. Aufschraube-Goniometer VII. 590.
Halske, Stromunterbrecher VII. 641.
Harting (P.), Ueb. kleine Wirbelbeweg. in Gemischen von Alkohol und flücht. Flüssigk. VII. 50.
Haughton (S.), Mittl. Dichte d. Erde nach Airy's Versuchen IX. 332.
Hausmann, Ueb. d. bei Bremervörde gefalln. Meteorstein VIII. 609.
Heidenreich (F. W.), Elektromagnet. Apparat mit gleichlauf. Inductionsström. VII. 275.
Heintz (W), Ueb. d. Verhalt. d. Chloroforms z. andr. Körp., namentl. Ammoniak, in höh. Temp. VIII. 263. Einwirk. d. Chlorschwefels auf ameisensauren Baryt, essigs. u. benzoësaur. Natron VIII. 458.
Heis (E.), Ueb. d. Feuerkugel d. 3. Febr. 1856. VIII. 333. Die Sternschnupp. d. Juli- und Augustperiode 1856. IX. 322.
Helmholtz (H.), Ueber Combinationstöne IX. 497.
Henrici (F.), Ueb. d. Einfluſs d. Bodennähe auf d. Anzeig. d. im Freien aufgehängt. Thermometer VII. 319.
Herter s. Erman.
Heusser (Ch.), Ueb. d. Dufrénoysit, Binnit u. Adular d. Binnenthals VII. 115. — Krystallf. des Aldehyd-Ammoniaks IX. 171. — Krystallf. d. Pennins IX. 174.
Hittorf (W.), Ueb. d. Wanderungen d. Ionen während d. Elektrolyse VIII. 1.
Hofmann (A. W.), Ueb. d. Bromtitan VII. 510.
Holtzmann, Das polarisirte Licht

Digitized by Google

schwingt in d. Polarisations-Ebene IX. 446.
Hoppe (R.), Ueb. d. Wärme als Aequivalent d. Arbeit VII. 30.
Houzeau, Ueb. d. Sauerstoff im activ. Zustand IX. 165.
Humboldt (A. v.), Ueber einige Erschein. in d. Intensität d. Thierkreislichts VII. 138.

J.

Jamin, Neu. Interferential-Refract. VIII. 345. — Ueb. d. Endosmose d. Gase IX. 327.
Jenzsch (G.), Zirkonhalt. Tantalite v. Limoges VII. 104. — Ueb. einige phosphors. Eisenoxydoxydul-Verbind. VIII. 629. — Ueb. d. Bestimm. d. spec. Gewichts IX. 151. — Analyse d. Phonoliths v. Nestomitzer Berge IX. 417.
Joule (J. P.) u. Thomson (W.), Ueb. die Wärmewirk. bewegter Flüssigk. VII. 576.

K.

Keferstein (W.), Ueb. d. Krystallf. einiger chem. Verbind. IX. 275.
Kenngott (A.), Ueb. einige Krystallf. d. Siderits VII. 99. — Ueb. einige besond. Exempl. d. Calcits VII. 310. — Ueb. d. Tyrit VII. 622. — Ueb. e. gestörte Krystallbild. d. Quarzes VII. 628. — Beschreib. e. neuen Min. v. Felsöbanya, VIII. 165. — Ueb. Pyritkrystalle im Quarz VIII. 168. — Ueb. d. Zusammensetz. des Vanadinits IX. 95.
Knochenhauer (K. W.), Ueb. d. Wirk. e. Eisendrahtbündels auf d. elektr. Strom VII. 260.
Kohlrausch (R.), Ueb. d. elektr. Vorgänge bei d. Elektrolyse VII. 397 u. 559. — Ueb. Regnault's Bestimm. d. Gew. e. Liters Luft u. d. Dichte d. Wass. bei 0° VIII. 178. — S. W. Weber.
Koosen, (J. H.), Ueb. Ladung d. Leidner Batt. durch elektr. Induct. VII. 212.
Krantz, Ueb. Vorkom. d. Kryoliths VIII. 511.
Kremers (P.), Ueb. die Löslichkeitscurven einig. Salzatome u. d. Siedpunkte gesätt. Salzlösungen VII. 1 u. IX. 25. — Ueb. d. Contractionen, welche d. Misch. verschiedner Salzlösungen begleiten VIII. 58. — Ueb. d. Modification d. mittl. Eigenschaft IX. 58. — Ueb. d. Modificat. d. mittl. Volume einiger Salzatome u. deren Lösungen IX. 435.
Krönig (A.), Grundzüge e. Theorie d. Gase IX. 315.

L.

Lacassage und Thiers, Neue Volt. Batt. VIII. 306.
Lamont (J.), Anwend. d. galvan. Stroms z. Bestimm. d. absoluten magnet. Inclinat. VII. 638.
Landolt (H.), Ueb. d. chemisch. Vorgänge in d. Flamme d. Leuchtgases IX. 389.
Legrand, Ueb. d. latente Wärme d. Dämpfe VIII. 349.
Lewinstein (G.), Zusammensetz. d. Domits vom Puy-de-Dôme VIII. 163.
Logeman s. Van Breda.

M.

Magnus (G.), Ueb. d. allotrop. Zustände d. Schwefels IX. 145.
Marbach (H.), Ueb. d. Entiomorphie u. d. opt. Eigenschaft. von Krystallen d. tesseralen Systems IX. 451.
Meyer (H.), Ueb. d. Strahlen, die e. leuchtend. Punkt im Auge erzeugt VII. 233. — Ueb. Beugungs-Erscheinungen VIII. 133 u. 214.
Meyerstein, Instr. z. Bestimm. d. Brech- u. Zerstreuungsvermögens verschied. Medien VIII. 91.
Mitscherlich (E.), Ueb. d. Krystallf. u. isomer. Zustände d. Selens u. d. Krystallf. d. Jods VIII. 547.
Moesta, Ueb. Lichtphänomene in Chili VIII. 340.

Digitized by Google

Mohr (C. T.), Eine neue Form d. Galvanomet. IX. 102.
Montigny, Ueb. d. Ursache des Funkelns VIII. 620.
Müller (J.), Photographirte Spectra VII. 135.

N.

Negretti u. Zambra, Maximum-Thermomet. IX. 336.
Nöllner, Ueb. d. Rhodankalium VIII. 189.

O.

Oesten (F.), Ueb. d. Vorkomm. d. Tantalsäure i. Columbit v. Bodenmais IX. 617.
Oppel (J. J.), Ueb. das Anaglyptoskop IX. 466. — Ueb. e. eigenthüml. und noch wenig bekannte Reactionsthätigk. d. menschl. Auges IX. 540.
Osann (G), Neue Versuche über d. Verschiedenh. zwisch. galvan. u. gewöhnl. Wasserstoff VII. 327. — Beitr. z. Lehre von d. Fluorescenz VII. 329. — Ueb. d. Ozon-Wasserstoff VIII. 181.

P.

Peligot (E.), Darstell. d. Urans VII. 630.
Petrina (F.), Ueber Coëxistenz zweier einen Leiter in entgegengesetzt. Richtung durchlaufender Ströme VIII. 99.
Plateau, Bericht üb. Montigny's Arbeit üb. d. Funkeln VIII. 620. — Ueb. d. neueren Theorien von d. Beschaffenh. d. aus kreisrund. Oeffnung. hervortretend. Flüssigkeitsstrahlen IX. 594.
Poggendorff, Elektricitätsleit. d. Aluminiums VII. 643. — Anwend. d. Inductionslichtes VIII. 191. — Neue Art v. Ton-Erregung durch den elektr. Strom VIII. 192. — Elektroskop. Benutz. des elektr. Eies IX. 176.
Pouillet, Der Aktinograph, Instr., welches Anfang, Ende u. Dauer d. Sonnenscheins anzeigt IX. 621.

Q.

Quet, Ueb. d. Diffract. d. Lichts in e. sehr eng. Spalte u. b. ein. sehr dünn. Draht IX. 329.
Quincke (G.), Ueb. d. Verbreit. e. elektr. Stroms in Metallplatt. VII. 382.

R.

Raimondi (A.), Neu. Verfahr. die Dichte starr. Körper z. bestimm. IX. 639.
Rammelsberg (C.), Ueb. d. Doppelsalze aus zweifach-jodsaur. Kali und Chlorkalium oder schwefels. Kali VII. 92. — Ueb. d. Völknerit v. Snarum VII. 296. — Ueb. d. sogenannt. Steatit VII. 300. — Ueb. d. Boronatrocalcit aus Südamerika VII. 301. — Chem. Zusammensetz. d. Leucits u. dessen Zersetzungsproducte VIII. 142. — Krystallf. u. Zusammensetzung d. Vanadinbleierzes VIII. 249. — Ueb. Identität d. Leukophans u. Melinophans VIII. 257. — Ueb. den Tachydrit VIII. 261. — Krystallf. u. Salze d Thialdins VIII. 605.
Rath (G. vom), Ueb. d. pseudomorph. Glimmer v. Lomnitz VIII. 280.
Regnault (V.), Spec. Wärme einiger einfach. Körper u. isomere Modificat. d. Selens VIII, 396.
Reich (F.), Ueb. diamagnet. Wirk. VII. 283.
Renz (Th.) u. Wolf (A.), Ueb. d. Unterscheid. different. Schallstärken VIII. 595.
Riefs (P.), Einfl. d. Leit. e. elektr. Stroms auf d. Art sein. Entlad. VIII. 571. — Ueb. d. elektr. Pausen IX. 1. — Pausen-Erschein. am Inductionsapparat IX. 636. — S. Faraday.
Rijke (P. L), Ueb. d. Schlagweite d. Ruhmkorff'sch. Apparats VII. 67. — Ueb. d. Elektr. Erreg., die man beobachtet, wenn e. Flüssigk. den sphäroidal. Zustand verläfst VIII. 500.
Rive (de la), Kann der galvan. Strom d. Wasser ohne dess. Zersetz. durchlauf. IX. 626.

Digitized by Google

Rose (G.), Ueb. Schaumkalk als Pseudomorphose d. Arragonits VII. 161. — Ueb. d. dicht. Boracit v. Stafsfurt VII. 632.
Rose (H.), Ueb. d. Carnallit VIII. 161. — Ueb. d. borsaure Aethyloxyd VIII. 245. — Bemerk. üb. d. Atomgew. des Antimons VIII. 455. — Ueb. das Tantal u. seine Verbind. mit Chlor u. Brom IX. 65. — Ueb. d. Verbind. d. Tantals mit d. Fluor IX. 481. — Ueb. Schwefeltantal IX. 575.

S.

Salm-Horstmar (Fürst), Untersuch. d. grün. Stoffs wahrer Infusor. VII. 331. — Ueb. d. Fluorescenz e. Stoffs d. Rinde v. *Fraxin. excels.* VII. 637 u. 644. — Fluorescenz d. Aesculetins VIII. 189. — Beob. üb. Fluorescenz VIII. 343. — Chlorplatinaluminium IX. 638.
Sartorius v. Waltershausen, D. Parastilbit, eine neu. Mineralspec. IX. 170.
Schmid (E. E.), Chem. mineralog. Mittheil. VII. 108.
Schmidt (W.), Ueb. d. Filtrationsgeschwindigk. verschiedn. Flüssigkeiten durch thier. Membran IX. 337.
Schneider (J.), Einige elektr. Meteore VIII. 324.
Schneider (R.), Ueb. d. Kupferwismuthglanz v. Wittichen VII. 476. — Ueb Darstell. d. zweifach. Schwefelwismuths auf nass. Wege VII. 480. — Ueb. d. Aequivalent d. Antimons VII. 483 u. VIII. 293. — Ueb. Dreifach-Jodwismuth IX. 470.
Schönbein (C. F.), Ueb. d. Ozongehalt d. bei langsam. Verbrenn. d. Phosphors in atmosphär. Luft sich bild. Säure IX. 473.
Schröder (F. H.), Fernere Beitr. zur krystallogr. Kenntn. d. Datoliths VIII. 34.
Secchi, Meteorsteinfall b. Civita-Vecchia, IX. 644.
Sénarmont (H. de), Untersuch. üb. d. Doppelbrech. VII. 605. — Krystallf. d. Siliciums VII. 644.
v. Seydlitz, Relatation zwisch. Wärmecapacität, Temp. u. Dichte d. Gase VIII. 77. — Ueb. d. Temperatur-Abnahme in d. Luftschicht. IX. 154. — Die Hypothese: Die Wärme ein Product aus Temp. u. mechan. Kraft IX. 562.
Siemens (W.), Ueb. d. Befördr. gleichzeit. Depeschen durch *einen* Telegraphendraht VIII. 115 u. 183. — Beantwort. der Bemerk. Edlund's dagegen IX. 310.
Silbermann (J. J.), Neu. Hahnsystem f. Luftpumpen VIII. 638.
Soleil (H), Ueb. einig. Erschein. b. circular-polarirt. Licht; neuer Polarisat. App. u. neuer Compensator VII. 152. — Neues Mittel zu erkenn., ob unter sich parallele Quarzflächen auch der Axe parallel sind VII. 155.
Stöhrer (E.), Verbessert. Inductionsapp. VIII. 104.

T.

Tellkampf (N), Begründ. e. möglichst einfach. Theorie d. Kreiselbewegung VIII. 558.
Thiers s. Lacassagne.
Thomson (W.), Thermo-elektr. Stelle d. Aluminiums IX. 334. — S. Joule.

V.

Vettin (F.), Meteorolog. Untersuch. IX. 106.

W.

Weber (R.), Verhalt. d. Schwefelquecksilb. z. d. Schwefelverbindungen d. alkal. Metalle VII. 76.
Weber (W.) u. Kohlrausch (R.), Ueb. d. Elektr. Menge, die b. galvan. Strom durch d. Querschnitt d. Kette fliefst IX. 10.
Websky, Ueb. einig. Flächen d. Quarzes IX. 296.
Wiedemann (G), Ueb. die Beweg. d. Flüssigk. im Kreise der geschloss. galvan. Kette und ihre Bezieh. z. Elektrolyse IX. 177.
Wild (H.), Neu. Photometer und Polarimet nebst einig. damit angestellt. Beob. IX. 235.

Digitized by Google

Willigen (Van der), Ueb. d. geschichtete Licht i. elektr. Ei. VIII. 494. — Ueb. Ozonbild. VIII. 511. — Ueb. d. Schicht. d. elektr. Lichts IX. 175
Wittstein (C. G), Ueb. d. blaue phosphors. Eisenoxyduloxyd VII. 158.
Wittwer (W. C.), Ueb. d. Einwirk. d. Lichts auf Chlorwasser VII. 304.
Wöhler (F.), Ueber d. Silicium VII. 484.
Wolf (A.), Siehe Renz.
Wolf (C.), Ueb. d. Temperat. bei der Flüssigk. aufhör. Gefäfse zu benäss. VIII. 643.
Wolf (R.), Ozonbeobachtungen VII. 640.

Z.

Zambra s. Negretti.
Zamminer, Ueb. d. Schwingungsbeweg. d. Luft VII. 173.
Zech (P.), Ueb. d. Ringsysteme d. zweiax. Kryst. VII. 129.
Zimmermann (K. G.), Bestätig. d. von H. Fritsch nachgewies. säcular. Temperat. Aender. VIII. 307.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

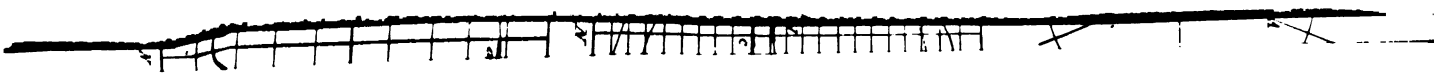
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

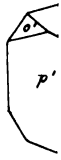
Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google



b

Digitized by Google

Digitized by Google

9.



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google